

名/校/考/研/试/题/精/选/系/列

主编 吴范宏

有机化学学习与考研指津

(2008版)

- 重点难点 回顾总结
- 名校真题 全面解读
- 历年考点 归纳解析

华东理工大学出版社

内 容 提 要

本书共 10 章，包括烃及卤代烃、含氧化合物、含氮化合物、杂环化合物、立体化学、生物分子、波谱分析及实验等内容。每章包括基本内容概述、历年考研试题精选、本章重点与难点回顾、习题、习题参考答案。大部分的例题与习题参考了近 28 所高校的考研试题。

本书可作为报考化学、化工、生物、材料、环境等化学化工类专业研究生的考生复习"有机化学"的参考书，也可供高等院校相关专业的教师及学生作为"有机化学"课程的教学与学习参考书。

前言 PREFACE

近年来，参加研究生人学考试的人数与日俱增，而要在考试中取得好的成绩，一本合适的考研辅导书可以达到事半功倍的效果。同时，也基于帮助在读本科生解决学习“有机化学”课程时所遇到的困难与疑问，我们特地以华东理工大学、浙江大学和大连理工大学等国内近28所在化学化工方面较强的院校近几年来“有机化学”方面的考研试题为材料编写了本书，具有很强的针对性。不仅让考生了解到真题的题型与难度，而且还可以帮助读者拓展解题思路，提高分析问题和解决问题的能力。

全书按内容共分为10章。每章由“基本内容概述”、“历年考研试题精选”、“本章重点与难点回顾”、“习题”及“习题参考答案”五部分组成。“基本内容概述”部分是与本章有关的重要基本概念和基本知识。“历年考研试题精选”部分选择了一些有代表性的习题。题型广泛，有命名及写出结构式、选择和填空、简答、分离与鉴别、机理、合成、结构推断等，并给出了详细的答案，还说明了推理和分析的过程。旨在帮助读者建立合理的解题思路，提高解题技巧。“本章重点与难点回顾”部分是本书的特色所在。在总结分析各校历年考研试题出题情况的基础上，并结合自己多年来的教学经验，指出本章的重点、难点和与本章内容有关的主要解题技巧及规律。“习题”部分选择了一定量的各校历年来的考研试题，旨在强化读者对本章知识的理解，更有效地提高其解题的能力。每章习题后均附有答案，仅供参考。此外，在全书的最后部分，还安排了三套模拟试题及华东理工大学2005—2006年硕士研究生人学考试有关“有机化学”方面的试题(均附有参考答案)，供读者练习之用。

本书由吴范宏主编。第1章由郑世红、薛晓莺编写；第2章由胡芳编写；第3章由徐师兵编写；第4章由肖繁花编写；第5、6章由秦川编写；第7章由詹静编写；第8章由巴露编写；第9章由杨雪艳编写；第10章由张巍编写；习题答案的复核由桂斌完成。参加录人工作的人员有奚倬勋、邵江勇、朱胜杰、顾松、毛圣婕、陈国美、胡群林、蔡毅、孙红利等。

本书在编写过程中，大部分的例题与习题参考了近28所院校的考研试题。在此，对这些院校及相关的教师表示衷心的感谢。限于编者水平，错误和不当之处，敬请读者予以批评指正。

编　者

2006年2月

序言

近年来，社会对高层次人才的需求与日俱增，越来越多的大学毕业生和在职人员有志于报考硕士研究生，进一步学习深造。为了帮助报考化学、化工、生物、材料、环境等化学化工类专业的考生进行系统的复习，并在较短的时间内达到较好的效果；同时，也为了帮助化学化工类在读本科生解决在学习相关课程时遇到的困难和疑问，华东理工大学出版社精心策划了"名校考研试题精选系列"。本系列丛书由《无机化学学习与考研指津》、《分析化学学习与考研指津》、《有机化学学习与考研指津》、《物理化学学习与考研指津》、《化工原理学习与考研指津》及《生物化学学习与考研指津》6 本书组成。

本套丛书中，绝大部分例题与习题精选自国内在化学化工方面比较强的数十所院校近几年来的考研试题，使考生能更清楚地了解到各校在化学化工类专业课方面考研的基本情况。读者通过每章的"基本内容概述"、"历年考研试题精选"、"本章重点与难点回顾"、"习题"及"习题参考答案"五个部分科学性的训练后，能较好地掌握每章的重点与难点，熟悉解题的技巧，从而有针对性地进行学习、复习，达到事半功倍的效果。

本丛书作者均是相关课程教学第一线的教师，具有多年丰富的教学经验和考研复习指导经验。相信本套"名校考研试题精选系列"的问世，对读者考研复习或学习相关专业基础课程时，将会有所帮助。

目录 CONTENTS

1 烃及卤代烃

2 含氧化合物——醇、酚、醚

3 含氧化合物——醛和酮

4 含氧化合物——羧酸及其衍生物

5 含氮化合物

10　实　　验

附　　录

1 烃及卤代烃

1.1 基本内容概述

烃类通式：烷烃 C_nH_{2n+2}；烯烃及环烷烃 C_nH_{2n}；炔烃及二烯烃 C_nH_{2n-2}。

烃类不饱和度计算：$[2\times n_C+2-(n_H+n_X)]/2$

1.1.1 烃、卤代烃的结构特点和反应性

1. 官能团碳原子的杂化状态及键角

	烷烃	烯烃 >C=C<	炔烃 —C≡C—
杂化状态	sp^3	sp^2	sp
键角	109.5° （四面体型）	120° （平面型）	180° （直线型）

2. 饱和及不饱和直链烃类的结构特点

烷烃中全部为σ单键。化学性质稳定，一般室温下与酸、碱、氧化剂均无作用，主要反应为卤代。σ键的特点是可以绕轴旋转，形成不同的构象。重叠式和交叉式是构象中的两种极限，如表 1-1 所示。

表 1-1　重叠式和交叉式构象

	纽曼投影式	锯　架　式	透　视　式
重叠式			
交叉式			

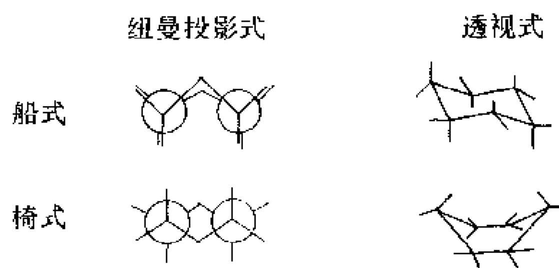
烯烃双键的特点为π电子云分布于平面上下，不可绕轴旋转。π电子易受亲电试剂的进攻，发生亲电加成反应。

炔烃叁键中的两个π键侧面相交，形成圆柱形的大π键结构，易被加成。亲电加成反应的活性低于烯烃，能发生亲核加成。

3. 脂环烃的结构及环己烷构象

键角的变化导致环张力。小环易加成开环，性质似烯烃，对氧化剂稳定。四元以上环为非平面结构。六元环键角接近于 sp^3 杂化轨道夹角，稳定性接近于直链烷烃。

环己烷稳定的构象是折叠的船式和椅式构象：



椅式构象没有环张力，最稳定。

a键(直立键)与对称轴平行，e键(平伏键)与对称轴成109.5°夹角向外伸展，能量较低。取代基处于e键时的构象较稳定。

4. 卤代烃的结构特点及反应性

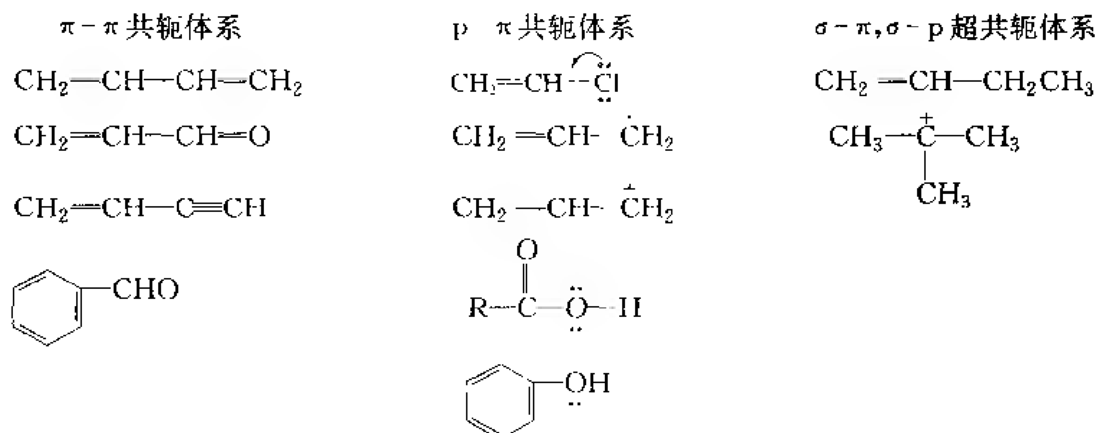
卤素的电负性大，$C^{\delta+}—X^{\delta-}$。碳原子易受亲核试剂进攻，碳—卤键有较大的可极化度，最终使卤素负离子离去，发生亲核取代反应。

碳—卤键上卤素的吸电子诱导效应可通过碳链传递到β-碳原子，使β-碳上碳氢键极性增加，β-H受碱性试剂作用后脱去卤化氢，发生消除反应。

5. 共轭烯烃及共振结构

主要在单双键交替出现的体系中。p轨道部分侧面交叠，使p电子不再"定域"于两个双键原子间，离域形成"共轭体系"。对共轭体系一端的电子作用可迅速传递到另一端。π键的离域导致分子更稳定，因电子离域而产生的作用称为共轭效应。

常见的共轭体系有以下3种：

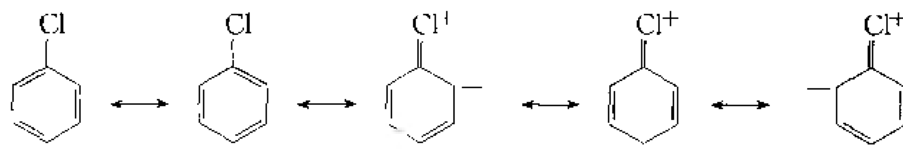


共振结构式是用来表达共轭体系真实结构的一种结构表达形式。共振论认为，不能用一个经典的价键结构式来表达其真实结构状态的共振分子，其结构可以用几个极限的经典结构式(共振结构)来表示，而真实结构共振于几个共振结构之间。

1,3-丁二烯：



氯苯：



能量愈低的共振结构式对真实分子的贡献愈大。

6. 芳烃的结构及芳香性

电子离域，平面环状的共轭体系使得环稳定（共轭能为 150 kJ·mol^{-1}），不易被加成、氧化，但易发生亲电取代反应。

某些不含苯环的环多烯和芳香离子（非苯芳烃）亦具有芳香性。

休克尔规则：一个单环的化合物只要它具有环状、平面的电子离域体系，它的 π 电子数为 $4n+2(n=0,1,2\cdots)$，就具有芳香性；而 π 电子数为 $4n$ 时，为反芳香性，化合物能量高，极不稳定。

1.1.2 烃及卤代烃的命名

常用的命名方法有三种：习惯命名法、衍生物命名法和系统命名法。不论哪种方法，每一个名称应只对应一个确定的结构。

系统命名法命名原则归纳为以下 6 点。

(1) 选择主链：含官能团的最长碳链为主链，有取代基时，选择含取代基（支链）最多的最长碳链。

(2) 主链编号：从最靠近取代基的一端开始。

(3) 命名：以先取代基后母体顺序命名，取代基按“优先基团后列出”的次序出现，母体前标明官能团位置。

(4) 烯烃：分子中同时含有双键和叁键时，以“烯炔”命名。选择含有双键及叁键的最长碳链为主链，编号时先使双键、单键位次之和最小，同样情况下先使双键位次最小，在烯炔前分别标明双、叁键位次。

(5) 顺反异构：两个双键碳上各自连有两个不同的基团时，产生顺反异构。可用顺/反或 E/Z 标明双键构型。优先基团处于同一侧为 Z 型，处于两边为 E 型。在名称前加上(E)-或(Z)-来表示。

(6) 卤代烃：卤原子通常作为取代基而非官能团。卤原子是比烃基优先的基团，通常在烃基后列出，按 F、Cl、Br、I 的次序。

1.1.3 物理性质与结构的关系

化合物结构决定其物理、化学性质。

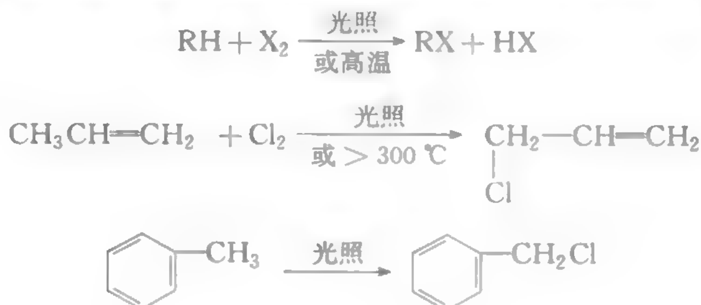
同系列的化合物沸点、熔点、相对密度及分子间作用力随相对分子质量的增加而增加。作用力包括色散力、偶极间作用力、氢键等，其中色散力最弱而氢键最强。分子的极性越大，沸点越高（烷烃分子支链越多，沸点越低）。顺式烯烃的极性稍大而对称性稍差，与反式烯烃相比较沸点高而熔点低。

烃类化合物的分子极性小，溶解度一般都很差，易溶于极性相似的有机溶剂。

1.1.4 烃类化合物的反应

1. 烷烃的卤代反应

烷烃性质稳定，一般与强酸、强碱及氧化剂均不作用，主要的反应为卤代反应。



反应活性：$Cl_2 > Br_2 > I_2$

$$烯丙基—H、3°H>2°H>1°H>CH_3—H$$

使用溴代试剂 NBS（N-溴代丁二酰亚胺）可以得到选择性很好的一溴代产物。

卤代反应机理为自由基引发的链反应

链引发：$$X_2 \xrightarrow[\text{或自由基引发剂}]{\text{光照}} 2X\cdot$$

链增长：$$RX + X\cdot \longrightarrow R\cdot + HX$$

$$R\cdot + X_2 \longrightarrow R-X + X\cdot$$

链终止：

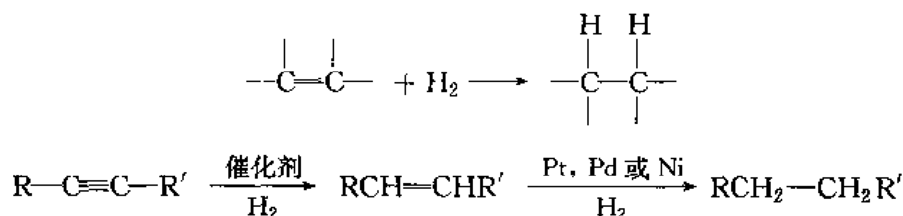
$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R-R$$

$$R\cdot + X\cdot \longrightarrow RX$$

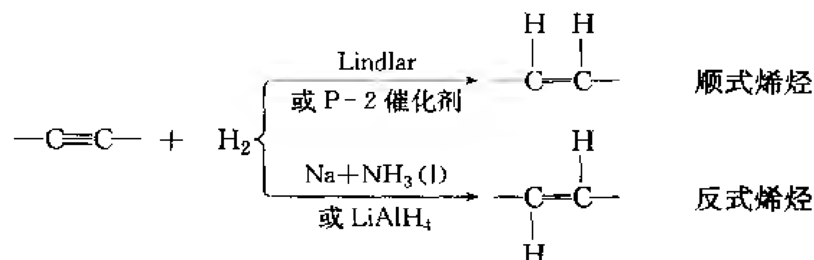
$$X\cdot + X\cdot \longrightarrow X_2$$

2. 不饱和烃的加成反应

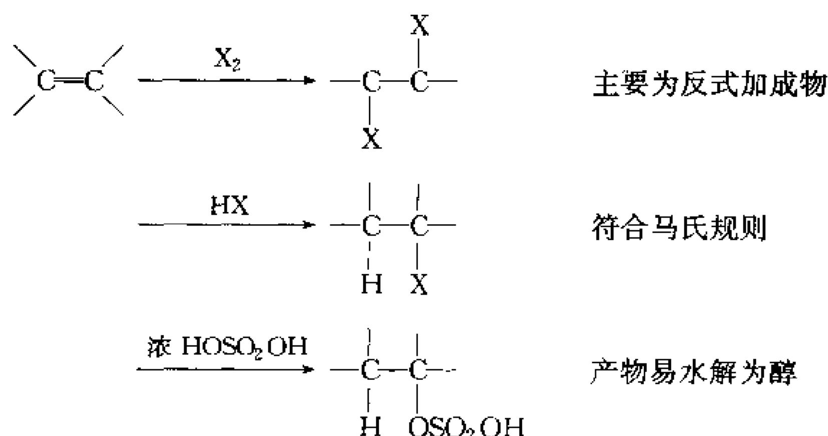
(1) 加氢

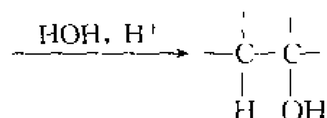


炔烃比烯烃容易加成，使用活性低的催化剂或化学还原剂加氢可停留在烯烃。

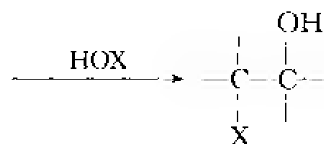


(2) 亲电加成

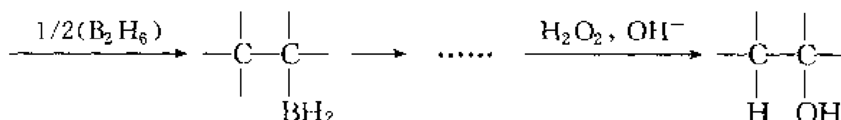




直接水合，需用酸催化

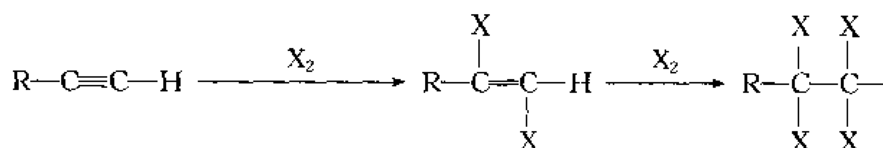


亲电试剂的亲电部分为带正电荷的卤素离子，HOBr 主要为反式加成

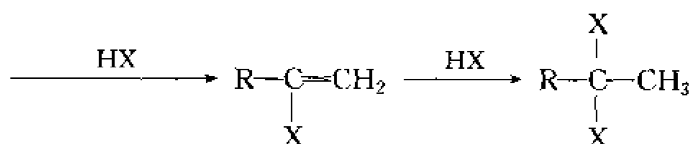


硼氢化反应

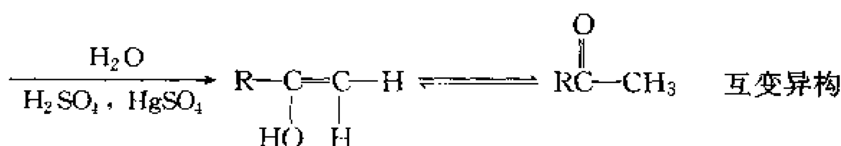
反马氏规则的顺式加成产物



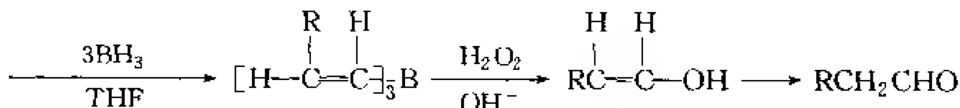
控制反应条件，可使反应停留在一分子加成



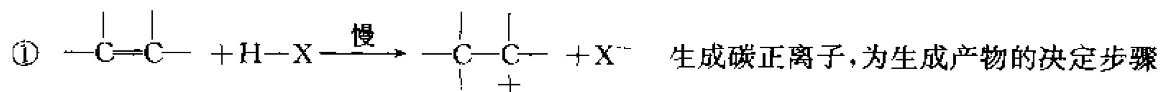
HgX_2 盐可催化反应



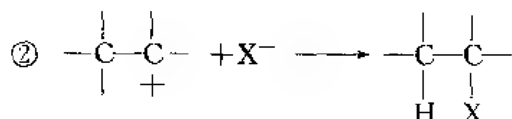
互变异构



亲电加成反应机理：



生成碳正离子，为生成产物的决定步骤



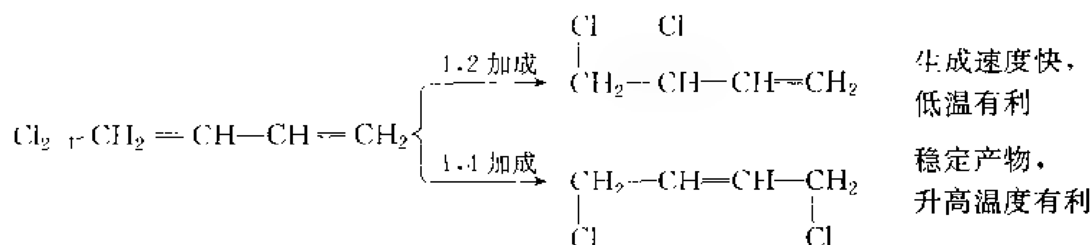
碳正离子的稳定性决定反应的方向，其稳定性强弱为：



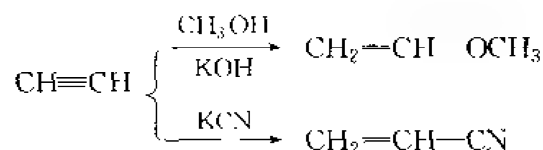
$$\overset{+}{C}H_2CH=CH_2,\ (CH_3)_3C^+ > (CH_3)_2CH^+ > CH_3CH_2^+ > CH_3^+$$

碳正离子可能发生重排，生成更稳定的碳正离子；重排产物的出现是碳正离子中间体存在的证明。

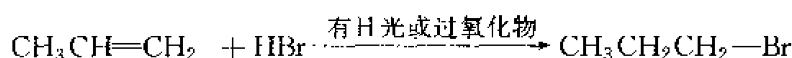
(3) 共轭二烯的 1,2 及 1,4 加成

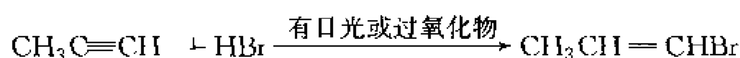


(4) 炔烃的亲核加成



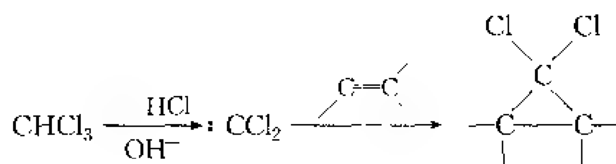
(5) 自由基加成反应



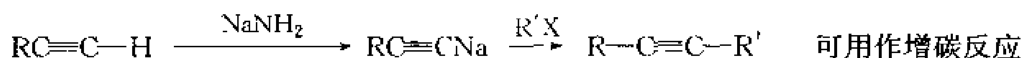


反马氏规则产物，HCl 和 HI 均不发生此反应。

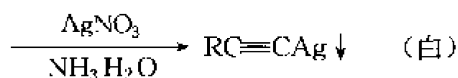
(6) 烯烃与碳烯的加成

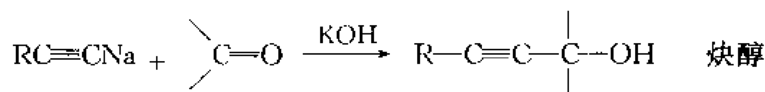


3. 炔氢的酸性及生成金属炔化物的反应

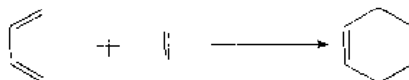








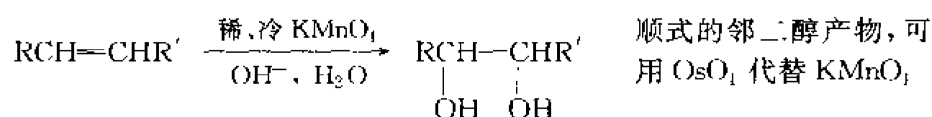
4. 共轭双烯(D-A 反应)

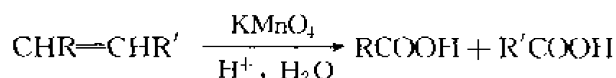


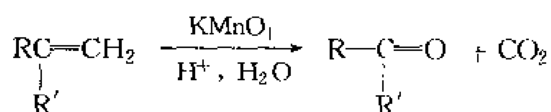
双烯体上有供电子基，亲双烯体上有吸电子基对反应有利，双烯体需以 S-顺式参与反应，不能形成 S-顺式的结构，如 不反应。

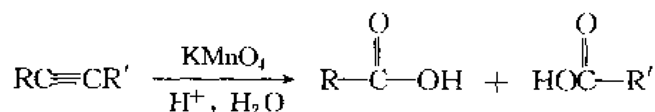
5. 不饱和烃的氧化反应

(1) $KMnO_4$氧化

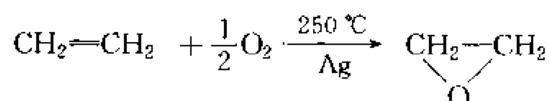


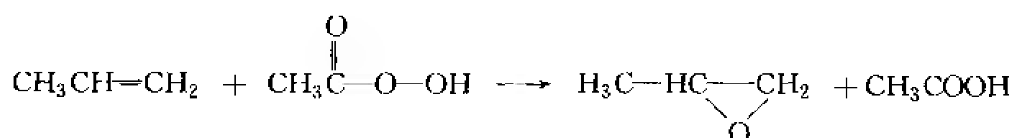




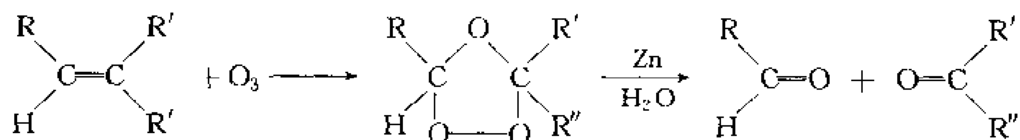


(2) 环氧化物生成



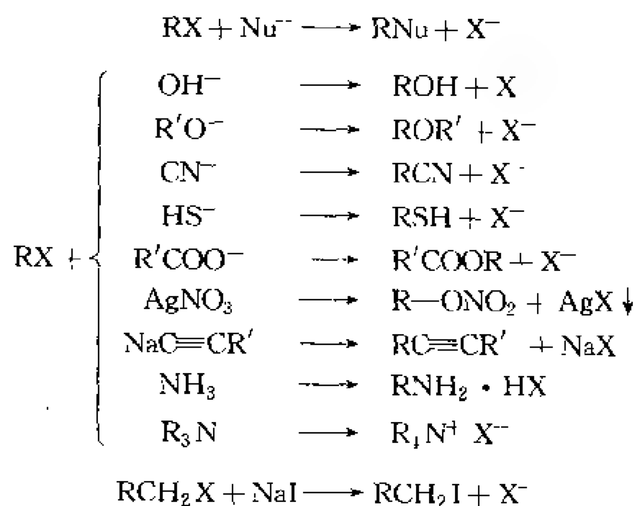


(3) 臭氧化反应



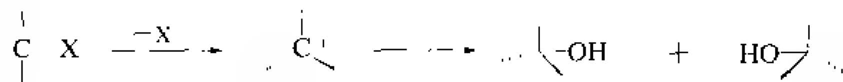
6. 卤代烃的反应

(1) 亲核取代反应



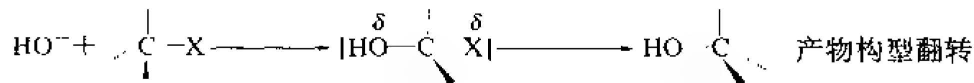
亲核取代反应的历程及影响因素：

① 单分子亲核取代(S_N1)：$v=k\times[RX]$



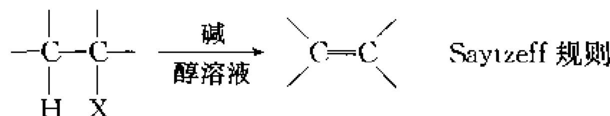
反应活性次序为：烯丙基—X，苄基—X > 3℃—X > 2℃—X > 1℃—X > CH_3X

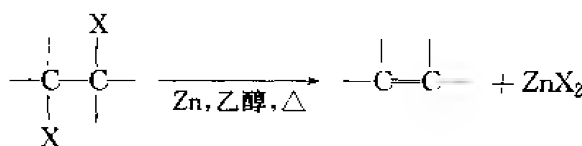
② 双分子亲核取代(S_N2)：$v=k\times[RX][Nu^-]$



反应活性次序：CH_3X > 1℃—X > 2℃—X > 3℃—X

(2) 消除反应

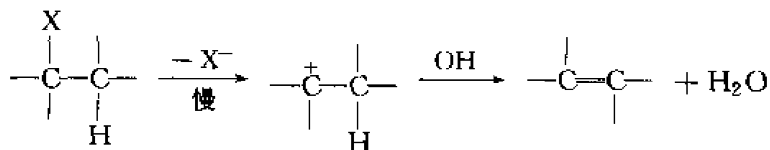




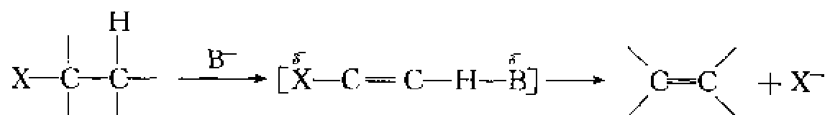


消除反应历程

① 单分子消除(E1)：

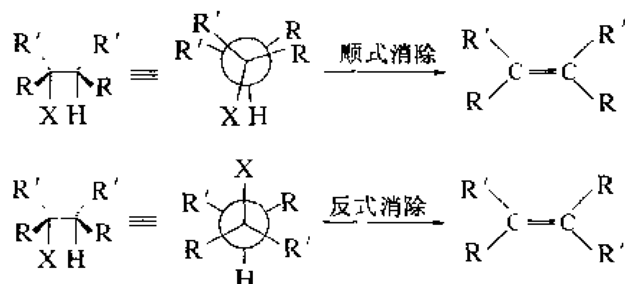


② 双分子消除(E2)：



试剂碱性强，溶剂极性小对 E2 历程有利。

消除反应的立体化学过程：



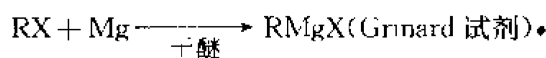
E2 历程以反式共平面的消除为主。

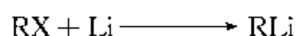
E1 历程的消除产物构型不定，与反应物、反应条件有关。

取代反应与消除反应在不同的条件下各占优势，

在热的醇溶液中，碱性条件下加热卤代烃易得到烯烃。

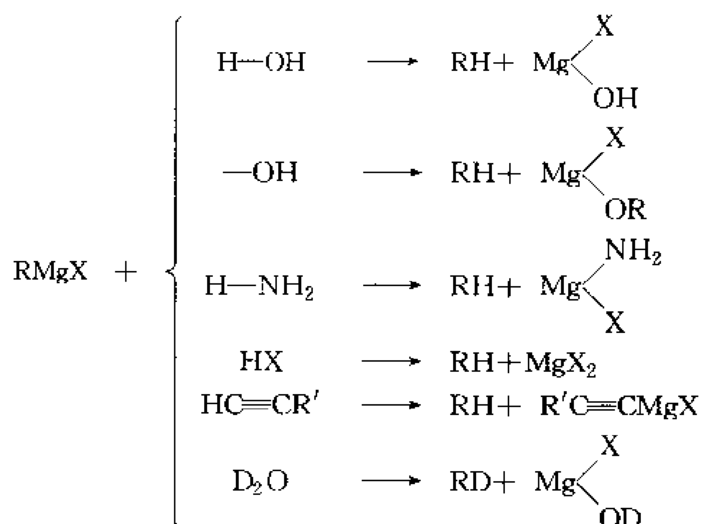
(3) 与活泼金属的作用

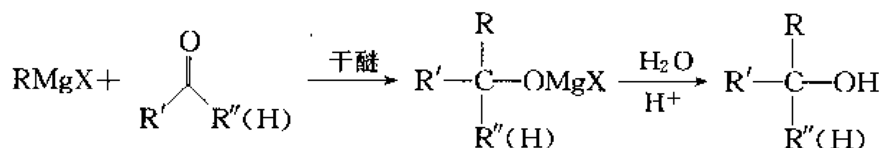






格氏试剂的性质活泼：

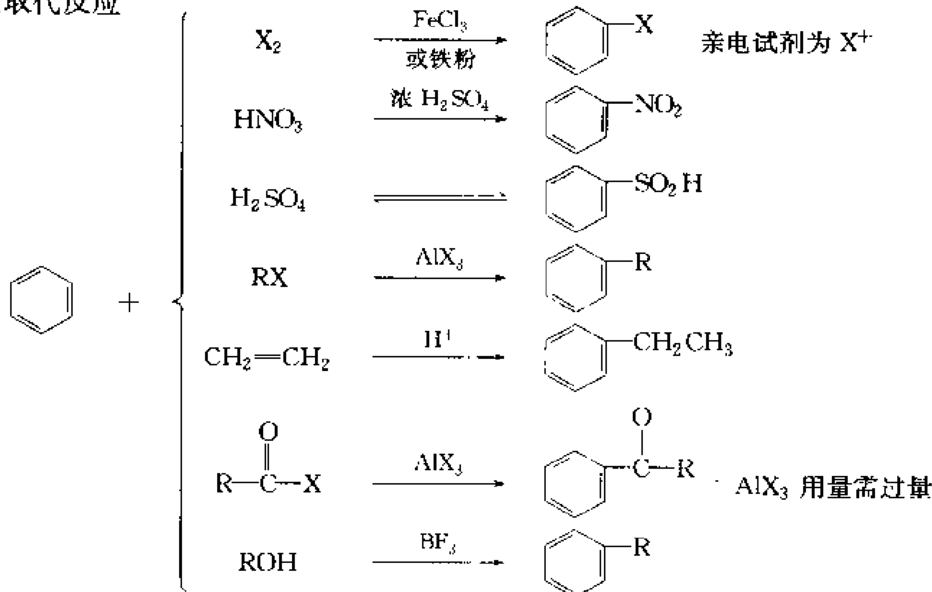




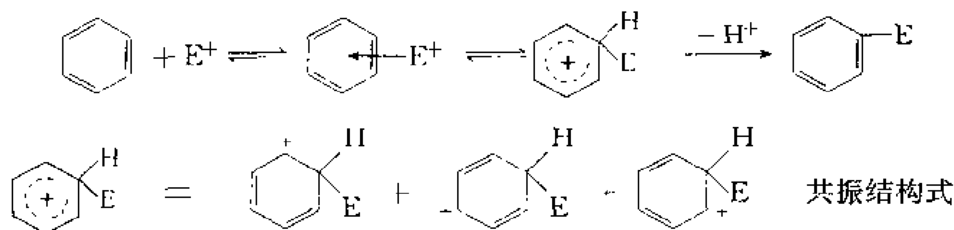
与醛、酮、酯、CO_2等羰基化合物作用后产生的醇及羧酸，在有机合成上有很重要的作用。

7. 芳烃的反应

(1) 亲电取代反应



芳烃亲电取代反应历程：



(2) 亲电取代反应的定位规则及反应活性

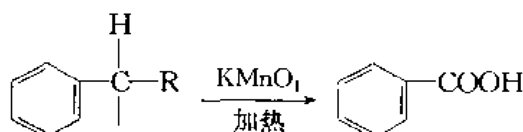
邻、对位定位基(第一类定位基)：O^-,—NH_2,—NHR,—NR_2,—OH,—OR,—$NHCOCH_3$,—OCOR,—C_6H_5,—R,—X 等,使苯环亲电取代反应活性增大。

间位定位基(第二类定位基)：NR_3^+,—NO_2,—CN,—COOH,—SO_3H,—CHO,—COR 等,使亲电取代反应活性降低。

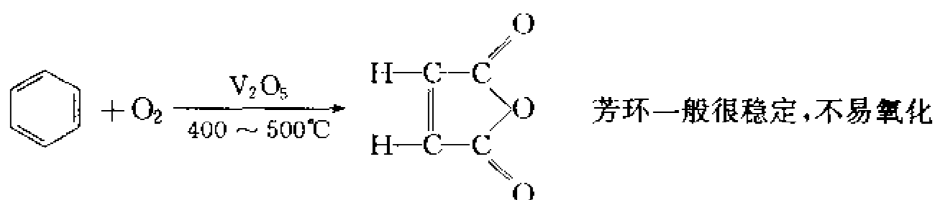
共振论对定位规则的解释：通过中间体σ-配合物的共振结构式说明中间体稳定性。

(3) 芳烃的氧化

侧链氧化

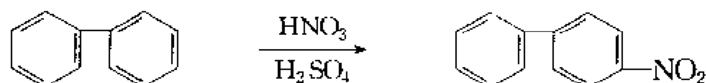


芳环氧化

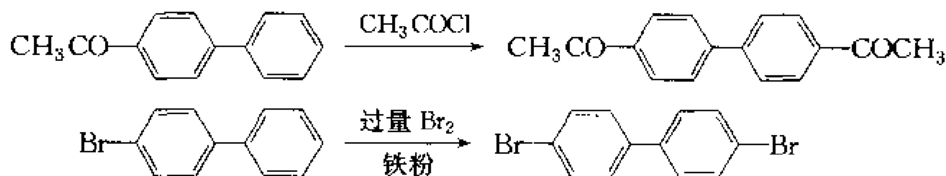


(4) 联苯及萘环的反应

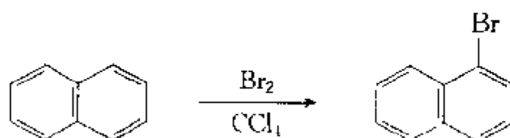
苯基是使苯环活化的第一类定位基：



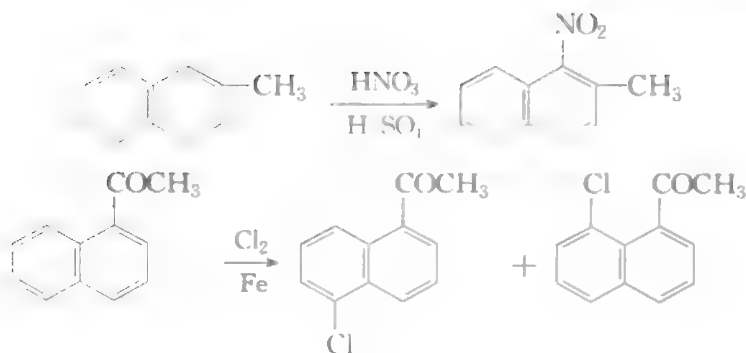
取代的联苯在活性较大的环上反应：



萘环的α位较β位活泼：

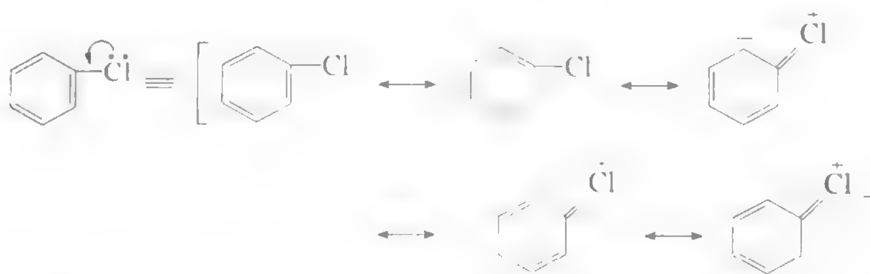


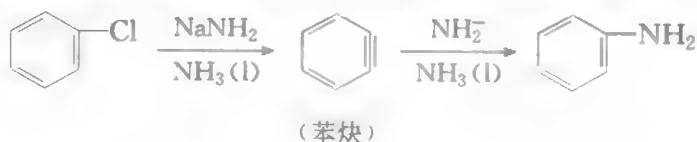
取代的萘环通常在较活泼的环上相应位置进行：



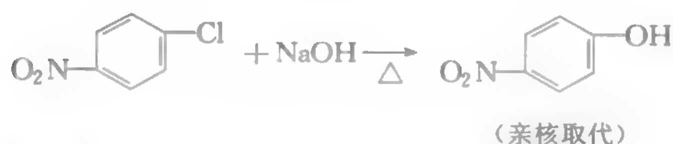
(5) 卤代芳烃的反应

乙烯型卤代烯烃：$CH_2=CH-\ddot{C}l$，p-π 共轭，C—X 键更为紧密，不易发生一般的取代反应。氯苯有相似的情况：





一般情况不易发生氯原子的取代反应，除非有强碱或强吸电子基存在：



（苯炔）

或

$$O_2N-C_6H_4-Cl + NaOH \xrightarrow{\triangle} O_2N-C_6H_4-OH$$

（亲核取代）

1.1.5 烃及卤代烃的制备方法

1. 烷烃的制法

(1) 烯烃加氢

(2) Corey-House 反应



$$RX \xrightarrow{Li} RLi \xrightarrow{CuX} R_2CuLi \xrightarrow{R'X} R-R'$$

(3) Wurtz 反应



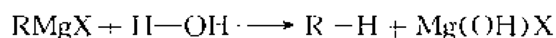
$$2RX + 2Na \longrightarrow R-R + 2NaX$$

(4) Grignard 试剂法

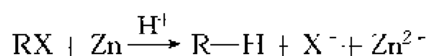


$$RMgX + R'X \longrightarrow R-R' + MgX_2$$

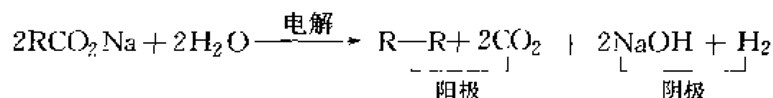
Grignard 试剂与“活泼”氢作用：



(5) 卤烷还原

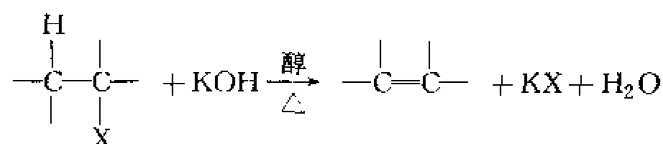


(6) Kolble 电解



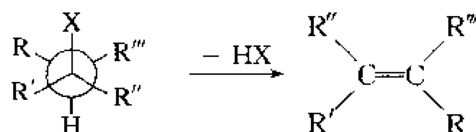
2. 烯烃制法

(1) 卤代烃消除

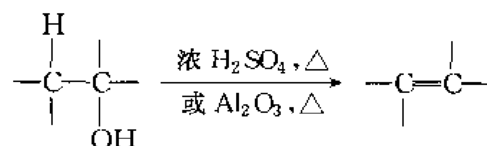


一般消除产物遵循 Saytzeff 规则。

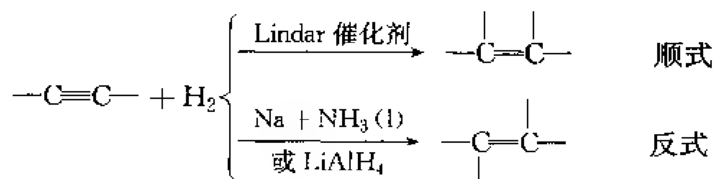
通常反式共平面消除



(2) 醇脱水

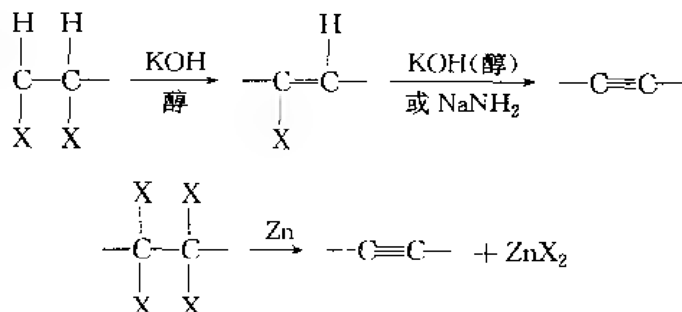


(3) 炔烃加氢

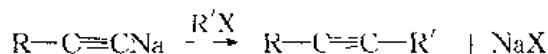


3. 炔烃制法

(1) 卤代物脱卤

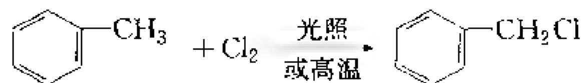


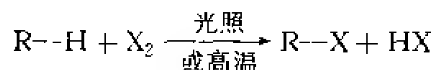
(2) 炔钠烷基化



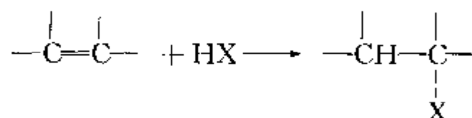
4. 卤代烷的制备

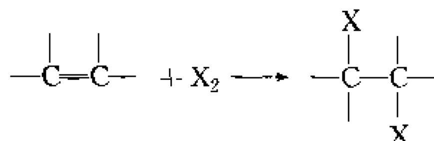
(1) 烃基卤代



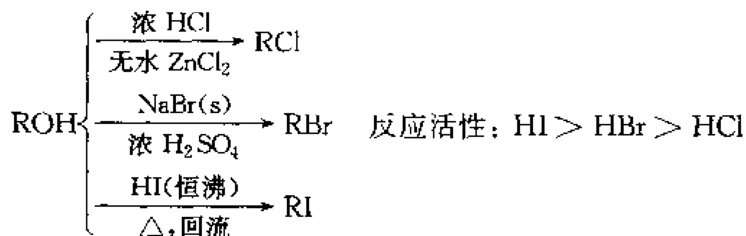


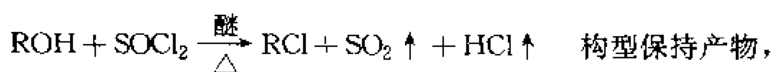
(2) 不饱和烃与卤素、卤化氢加成



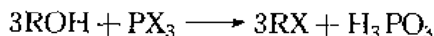


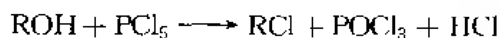
(3) 从醇制备





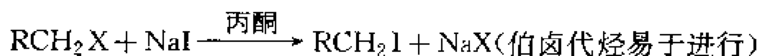
若加入吡啶等弱亲核试剂，产物构型翻转。



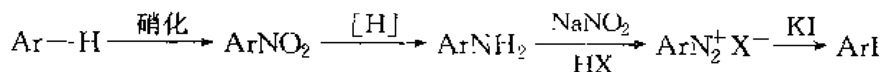


使用 PX_5，尤对伯卤代烷可防止生成亚磷酸酯副产物。

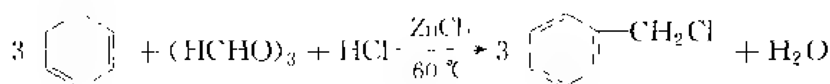
(4) 卤素交换



(5) 卤代芳烃除直接卤代外，还可用重氮盐方法

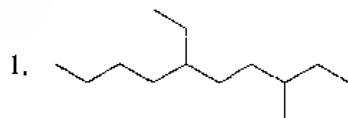


(6) 氯甲基化反应



1.2 历年考研试题精选

1.2.1 命名

1.  （南开大学 2005 年试题）

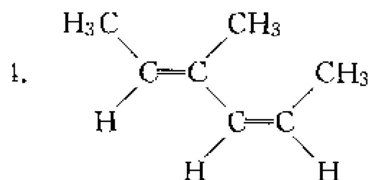
［解答］ 3-甲基-6-乙基-癸烷。选择最长链为主链。

2. 顺-4-叔丁基环己醇的最稳定构象

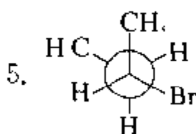
［解答］ $(H_3C)_3C$—（椅式环己烷）—OH。环己烷最稳定的构象为椅式，大基团在 e 键能量低。

3. 写出化合物(2E,4S)-3-乙基-4-溴-2-戊烯的构型。 （中国石油大学 2000 年试题）

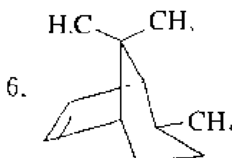
［解答］ （H、H_3C—C=C—C(Br)(H)(CH_3)，C上连 CH_2CH_3）。先写出其结构式：$CH_3CH=C(CH_2CH_3)-CHBrCH_3$。根据双键所连接基团，确定构型为 E 型，根据手性碳原子，用 Fischer 投影式或透视式写出其构型。

4.  （华南理工大学 2005 年试题）

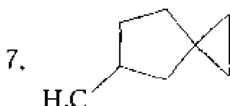
［解答］ $(2E,4Z)$-3-甲基-2,4-己二烯。选择包含两个双键的最长链为主链，再优先考虑取代基。

5.  （华南理工大学 2004 年试题）

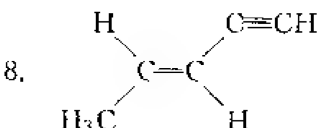
［解答］ S-2-溴丁烷。首先分析构造，为 2-溴丁烷。根据 Newman 投影式分析构型为 S。

6.  （南开大学 2003 年试题）

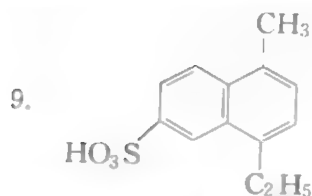
［解答］ 2,8,8-三甲基-双环[3.2.1]-6-辛烯。根据双环化合物命名原则，再优先考虑取代基。

7.  （南开大学 2003 年试题）

［解答］ 根据螺环化合物命名原则为：5-甲基-螺[2.4]-庚烷。

8.  （武汉化工学院 1999 年试题）

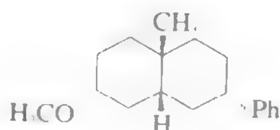
[解答] E-3-戊烯-1-炔。分子中同时含有双键和叁键时，应使双键和叁键位次之和最小。

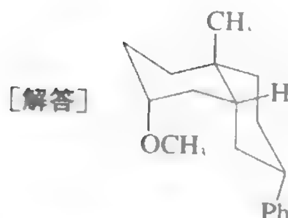
9. 

（天津大学 1997 年试题）

[解答] 5-甲基-8-乙基-2-萘磺酸。以优先次序表中优先的官能团作为母体官能团来决定化合物的类别名称，再参照萘环的命名规则。

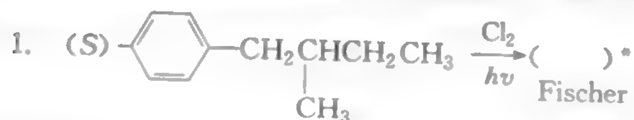
10. 写出下列化合物的优势构象。（中山大学 2002 年试题）



[解答] 

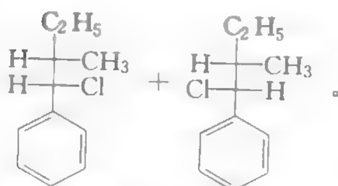
。分子中含有两个并联的环己烷。环己烷的优势构象为椅式构象。两环并联后由于H与—CH_3处于环的同侧，故该化合物为取代的顺式十氢化萘。

1.2.2 完成反应式(在标有 * 的括号内注明产物构型)

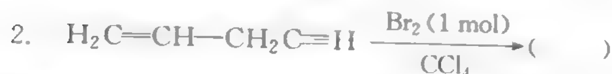
1. 

（中山大学 2003 年试题）

[解答]

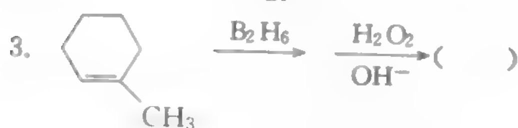


此反应为芳烃侧链 α-H 卤代。中间体碳自由基为平面结构。

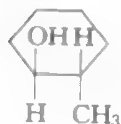
2. 

（青岛科技大学 2004 年试题）

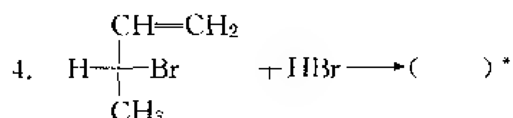
[解答] $HC\equiv CCH_2CHCH_2Br$（CH上连 Br）。烯烃亲电反应活性大于炔烃。

3. 

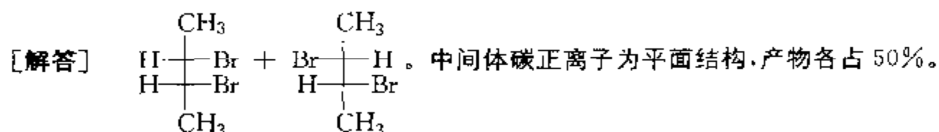
（南京工业大学 2005 年试题）

[解答] 

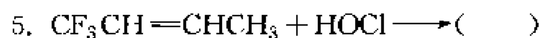
。反应为顺式加成，从位阻小的一面进攻。



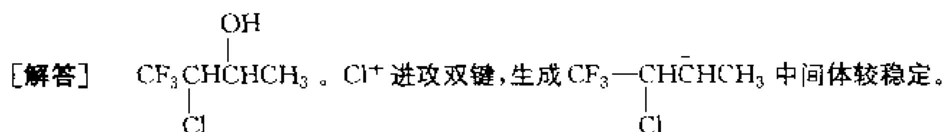
4. $+HBr \longrightarrow$ (　　)* (四川大学 2003 年试题)



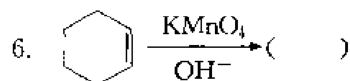
[解答] 中间体碳正离子为平面结构，产物各占 50%。



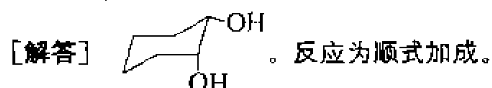
5. $CF_3CH{=}CHCH_3 + HOCl \longrightarrow$ (　　) (上海交通大学 2003 年试题)



[解答] $CF_3CH(Cl)CH(OH)CH_3$。Cl^+ 进攻双键，生成 $CF_3—CH(Cl)\overset{+}{C}HCH_3$ 中间体较稳定。



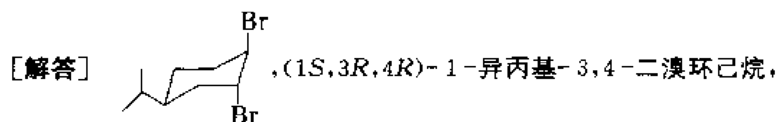
6. $\xrightarrow[OH^-]{KMnO_4}$ (　　) (华东理工大学 2003 年试题)



[解答] 。反应为顺式加成。



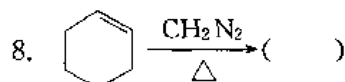
7. S-4-异丙基环己烯$\xrightarrow{Br_2}$(　　)*，并用中英文命名此产物(　　) (中山大学 2001 年试题)



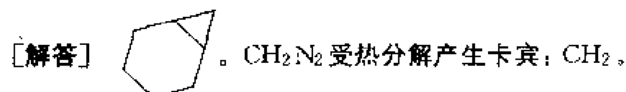
[解答] ，(1S,3R,4R)-1-异丙基-3,4-二溴环己烷，

(1R,2S,4S)-1,2-dibromo-4-iso-propyl-cyclonexane。

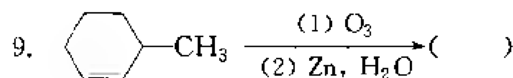
烯烃与 Br_2 加成为反式加成。



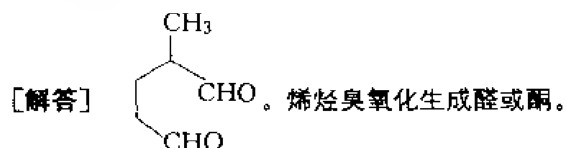
8. $\xrightarrow[\triangle]{CH_2N_2}$ (　　) (南京工业大学 2005 年试题)



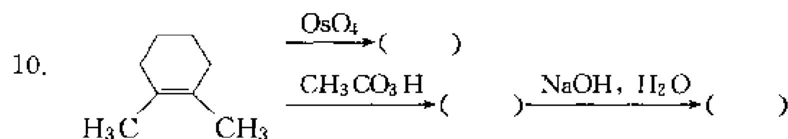
[解答] 。CH_2N_2 受热分解产生卡宾：CH_2。



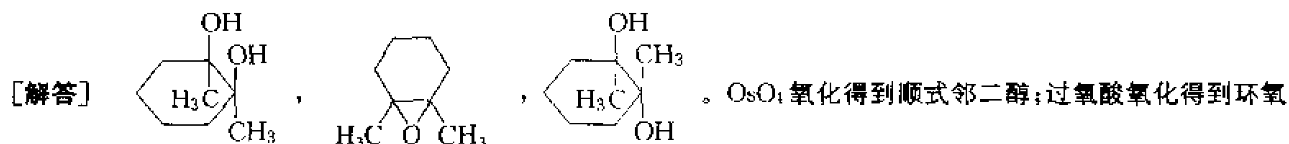
9. $—CH_3 \xrightarrow[(2)\ Zn,\ H_2O]{(1)\ O_3}$ (　　) (武汉化工学院 2003 年试题)



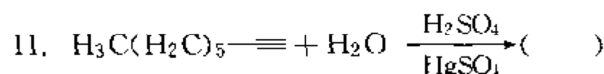
[解答] 。烯烃臭氧化生成醛或酮。



10. $\xrightarrow{OsO_4}$ (　　)；$\xrightarrow{CH_3CO_3H}$ (　　) $\xrightarrow{NaOH,\ H_2O}$ (　　) (南京工业大学 2006 年试题)

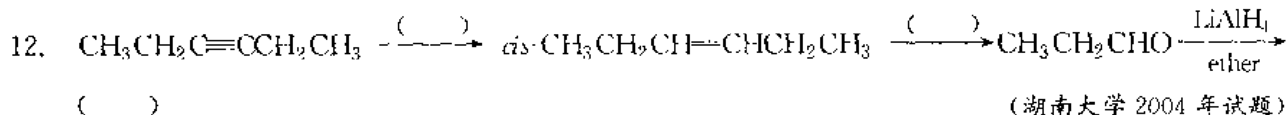


[解答] ，，。OsO_4 氧化得到顺式邻二醇；过氧酸氧化得到环氧化物后水解得到反式邻二醇。



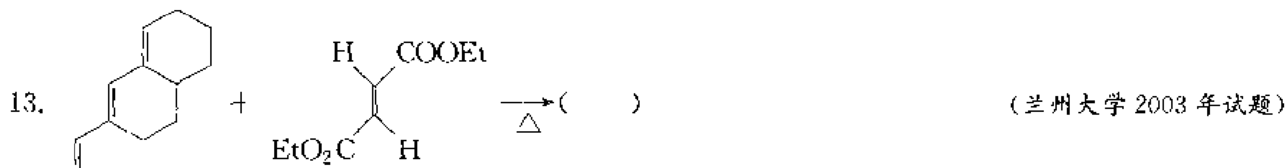
11. $H_3C(H_2C)_5—\!\!\equiv + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4}$ (　　) (清华大学 2005 年试题)

［解答］ $CH_3(CH_2)_5COCH_3$。炔烃水合形成酮.

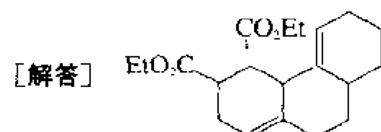


12. $CH_3CH_2C\equiv CCH_2CH_3 \xrightarrow{(\quad)} cis\text{-}CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH_3 \xrightarrow{(\quad)} CH_3CH_2CHO \xrightarrow[ether]{LiAlH_4}$ (　　) （湖南大学 2004 年试题）

［解答］ H_2/lindlar，(1) O_3，(2) Zn/H_3^+O，$CH_3CH_2CH_2OH$，



13. （兰州大学 2003 年试题）





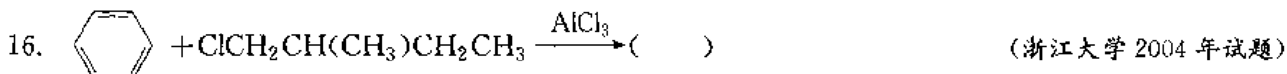
14. △ $+Br_2 \longrightarrow$ (　　) （清华大学 2005 年试题）

［解答］ $BrCH_2CH_2CH_2Br$。环丙烷性质类似于烯烃，与卤素发生加成反应。



15. （武汉理工大学 2004 年试题）

［解答］ COOH + $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$。环烷烃对氧化剂相对稳定。



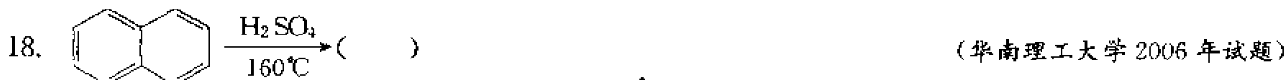
16. $+ClCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3 \xrightarrow{AlCl_3}$ (　　) （浙江大学 2004 年试题）

［解答］ $C_6H_5-C(CH_3)_2CH_2CH_3$。烷基化反应常有重排产物生成。



17. $C_6H_5-CH_2CH_2-C_6H_5 \xrightarrow[ZnCl_2+HCl]{HCHO}$ (　　) （武汉大学 2006 年试题）

［解答］ $ClCH_2-C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4-CH_2Cl$。苯环的氯甲基化反应。



18. $\xrightarrow[160℃]{H_2SO_4}$ (　　) （华南理工大学 2006 年试题）

［解答］ SO_3H 。高温下，β-萘磺酸更稳定。

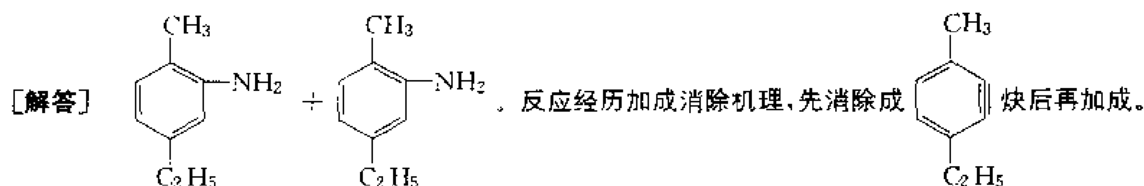


19. $\xrightarrow{NaCN}$ (　　) （复旦大学 2002 年试题）

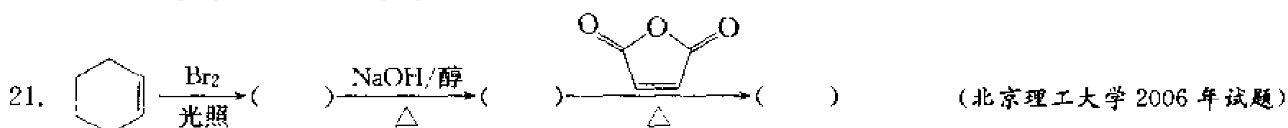
［解答］ CN Br 。桥头卤原子难以发生亲核取代。



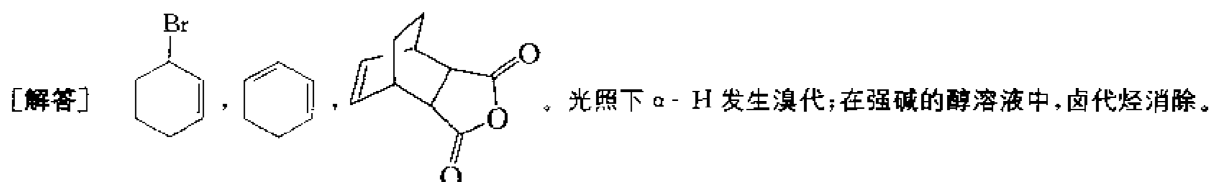
（华南理工大学 2006 年试题）



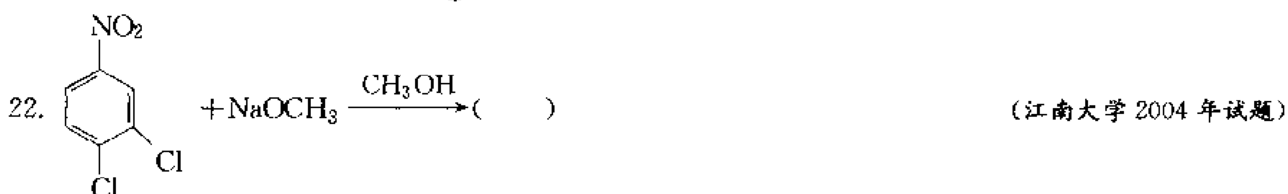
[解答] 。反应经历加成消除机理，先消除成炔后再加成。



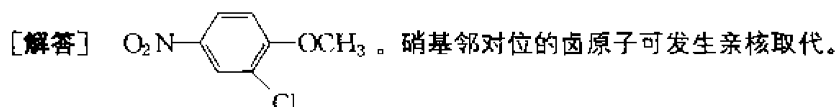
（北京理工大学 2006 年试题）



[解答] 。光照下 α-H 发生溴代；在强碱的醇溶液中，卤代烃消除。



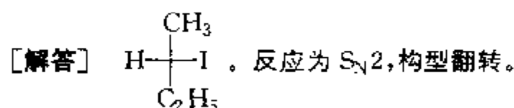
（江南大学 2004 年试题）



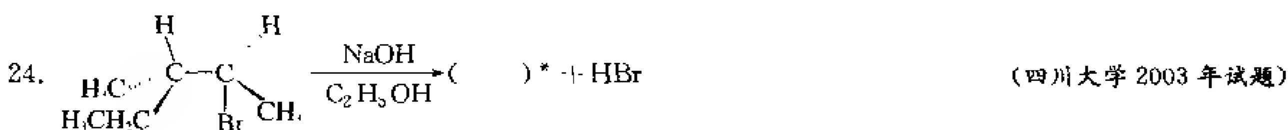
[解答] 。硝基邻对位的卤原子可发生亲核取代。



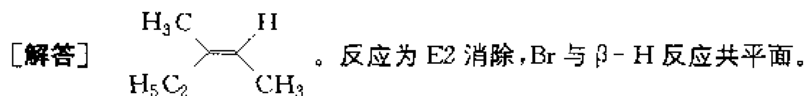
（青岛科技大学 2004 年试题）



[解答] 。反应为 S_N2，构型翻转。



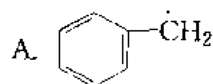
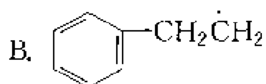
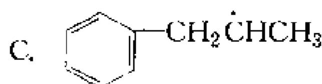
（四川大学 2003 年试题）



[解答] 。反应为 E2 消除，Br 与 β-H 反应共平面。

1.2.3 选择题和填空题

1. 下列自由基中最稳定的是（　　）。

A. 
B. 
C. 

（中山大学 2003 年试题）

［解答］ A。A 中 p－π 共轭效应使其稳定。

2. HBr 与下列烯烃发生亲电加成反应的活性顺序是（　　）。

a. $H_2C=CH_2$　　b. $H_3CHC=CH_2$　　c. $ClHC=CH_2$　　d. $O_2NHC=CH_2$

A. c>b>a>d　　B. a>b>c>d　　C. b>a>c>d　　D. b>c>a>d

（郑州大学 2006 年试题）

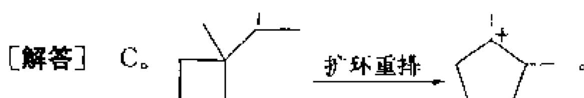
［解答］ C。

3. 化合物 A 与 HBr 加成的重排产物是（　　）。



（中山大学 2003 年试题）

［解答］ C。



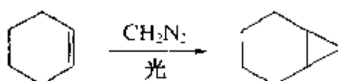
4. 把 $CH_3CH_2C\equiv CCH_3$ 还原成 H_3CH_2C、CH_3 与 H、H 顺式的 C=C 应该用下列哪种还原剂？（　　）

A. H_2/Ni　　B. H_2/Lindlar 催化剂　　C. Na/NH_3

（武汉化工学院 2003 年试题）

［解答］ B。H_2/Ni 将炔烃还原成烷烃，Na/NH_3 将炔烃还原成反式烯烃。

5. 下列反应经过的主要中间体是（　　）。

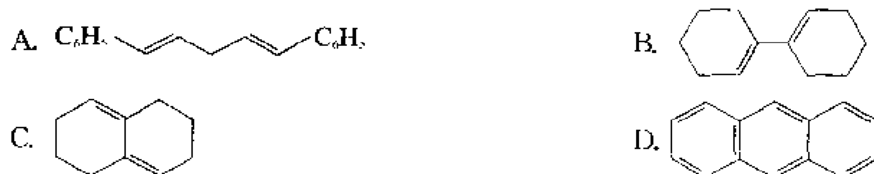


A. 碳正离子　　B. 碳负离子　　C. 碳烯　　D. 氮烯

（湖南大学 2004 年试题）

［解答］ C。反应为碳烯与双键加成反应。

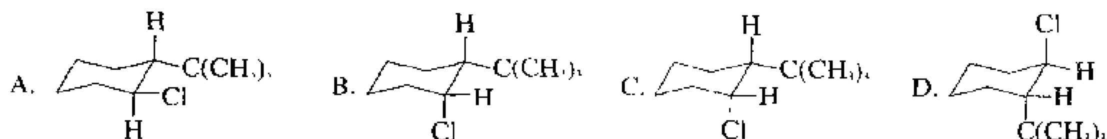
6. 下列化合物能发生 Diels－Alder 反应的是（　　）。



（兰州大学 2000 年试题）

［解答］ B 和 D。能发生 Diels－Alder 反应的共轭二烯烃必须是 S－顺式。

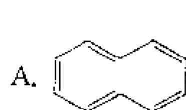
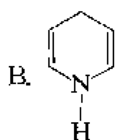
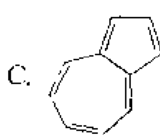
7. 下列构象式中哪一个为 2-氯-1-叔丁基环己烷（$C(CH_3)_3$、Cl）的最稳定的构象式？（　　）

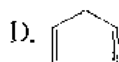


（四川大学 2003 年试题）

［解答］ C。 $C(CH_3)_3$与 —Cl 为顺式应在同侧，大基团在 e 键较稳定。

8. 下列各个化合物分子中哪几个有芳香性？（　　）

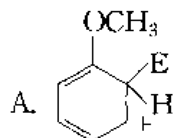
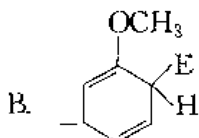
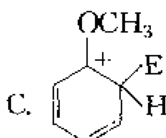
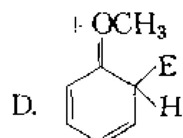
A.  B.  C. 

D.  E.  F. 

（华东理工大学 2004 年试题）

［解答］ C、D、F。A 中由于中间对称的 2 个氢靠得较近，位阻大，使分子失去平面性。B 中由于饱和碳的存在而无环状共轭体系。E 中 π 电子不符合 Hückel 规则。

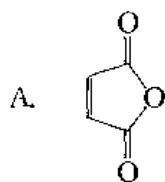
9. 下列共振式对芳香族亲电取代反应活性中间体真实结构贡献最大的是（　　）。

A.  B.  C.  D. 

（兰州大学 1996 年试题）

［解答］ D。每个原子上都具有完整的八隅体结构而相对稳定。

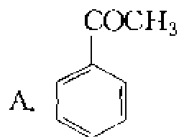
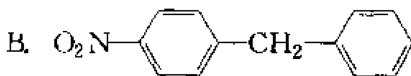
10. 发生 Diels－Alder 反应活性最高的是（　　）。

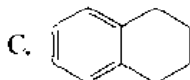
A.  B.  C.  D. 

（郑州大学 2006 年试题）

［解答］ A。双烯体上连有拉电子基团有利于 D－A 反应。

11. 下列化合物中，较难进行 Friedel－Crafts 酰基化反应的是（　　）。

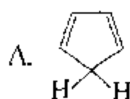
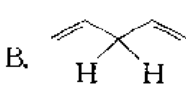
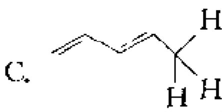
A.  B. 

C. 

（大连理工大学 2004 年试题）

［解答］ A。当苯环上有 $-NO_2$，$-SO_3H$，—COR 等吸电子基时，Friedel-Crafts 反应难以进行。

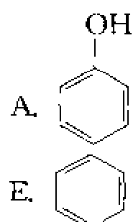
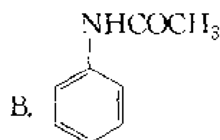
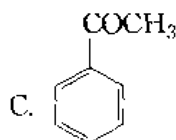
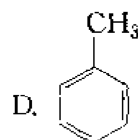
12. 下列化合物中，pK_a值最小的是（　　）。

A.  B.  C. 

（大连理工大学 2002 年试题）

［解答］ A。环戊二烯有较强的酸性（$pK_a \approx 15$），环戊二烯负离子较稳定，具有芳香性。

13. 下列化合物中溴代反应最快的是（　　）。

A.  B.  C.  D. 

E.

（浙江大学 2003 年试题）

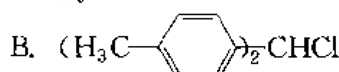
［解答］ A。羟基氧原子上的孤对电子与苯环共轭，使苯环上电子云密度增加，亲电取代反应易于进行。

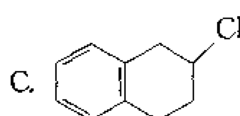
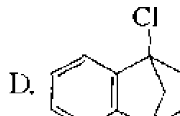
14. 比较下列化合物与硝酸发生硝化反应的速度比较（　　）。

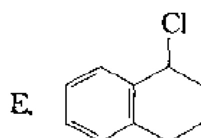
（1）苯　（2）甲苯　（3）蒽醌　（4）硝基苯　（5）氯代苯　（北京理工大学 2006 年试题）

［解答］ （2）>（1）>（5）>（3）>（4）。蒽醌中苯环上电子云密度较低；氯、硝基的取代使苯环上电子云密度降低，且硝基的影响最大。甲基的超共轭效应使苯环上电子云密度增加。

15. 按下列化合物进行 S_N1 反应活性由大到小顺序（　　）。

A. 　B. 

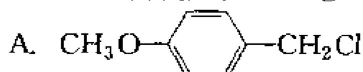
C. 　D. 

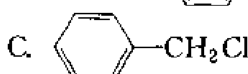
E. 

（南开大学 2002 年试题）

［解答］ B>A>E>C>D。桥头碳正离子难以形成。

16. 比较下列卤代烃在 2%$AgNO_3$-乙醇溶液中反应活性大小，简述原因。

A. 　B. 

C. 　D. 

（河北工业大学 2002 年试题）

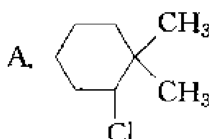
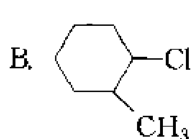
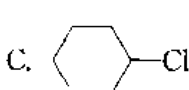
［解答］ A>B>C>D。反应为 S_N1，比较碳正离子稳定性，苯环上有吸电子基不利于碳正离子的稳定。

17. 下列溶剂最有利于 S_N2 反应的是（　　）。

A. H_2O　B. DMSO　C. EtOH　（中山大学 2003 年试题）

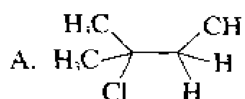
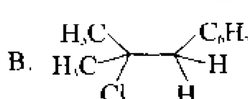
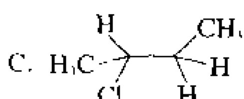
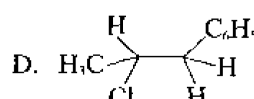
［解答］ B。二甲亚砜为非质子极性溶剂。分子结构中偶极正端位于分子内部而受屏蔽。亲核试剂的负端周围无溶剂分子，活性大，反应易于进行。

18. 将下列化合物按 S_N2 反应速率快慢排列成序（　　）。

A. 　B. 　C. 　（浙江工业大学 2004 年试题）

［解答］ C>B>A。空间位阻的增加，不利于 S_N2 反应。

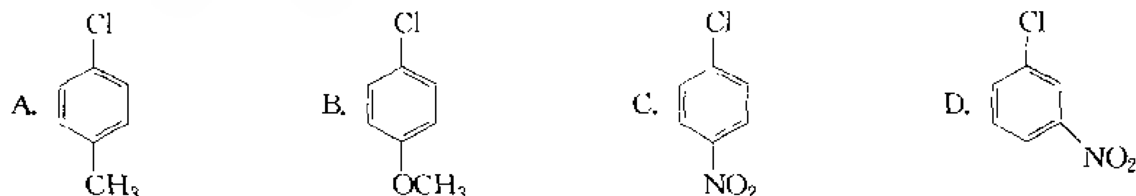
19. 下列卤代烃发生消去反应生成烯烃速率最快的是（　　）。

A. 　B. 　C. 　D. 

（中山大学 2003 年试题）

［解答］ B。叔卤烷易消除，B能形成共轭烯烃。

20. 下列化合物，苯环上起亲核取代反应速率最快的是(　　)。



（南京大学2003年试题）

［解答］ C。芳环卤代烃上的卤原子难以进行亲核取代，但当卤原子邻、对位有硝基等吸电子基时，反应易于进行。

21. 下列化合物中，既能进行亲电取代反应，又能进行亲核取代反应的是(　　)。



（四川大学2003年试题）

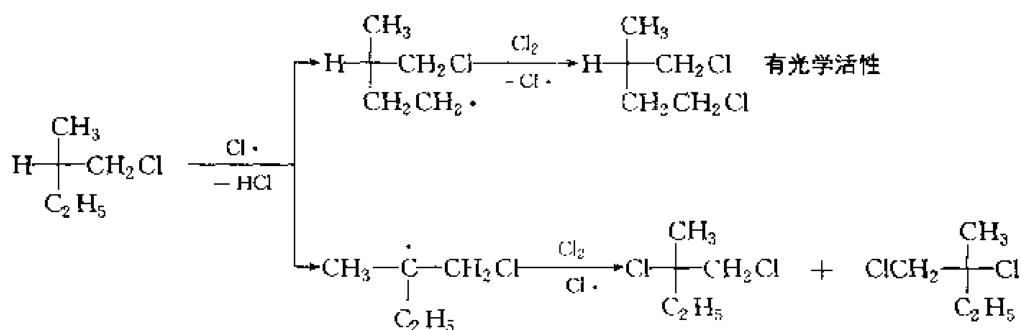
［解答］ D。芳环能进行亲电取代，卤代烃可进行亲核取代。

1.2.4 简答题

1. 画出 S-2-甲基-1-氯丁烷的结构式，其在光激发下与氯气反应，生成的产物中含有2-甲基-1,2-二氯丁烷和2-甲基-1,4-二氯丁烷，写出反应方程式，说明这两个产物有无光学活性，为什么？

（华东理工大学2003年试题）

［解答］ 在光激发下，烷烃与氯气的反应为自由基取代反应，中间体为碳自由基。



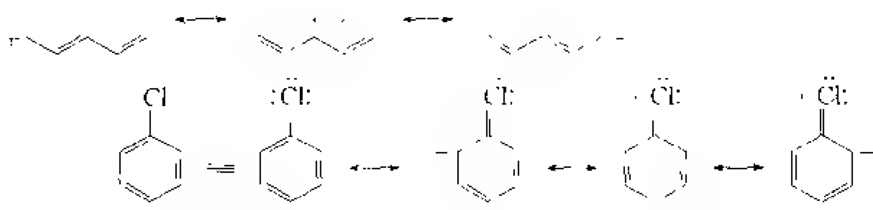
自由基中间体的平面结构，导致产物可以有两种构型，各占50%。

2. 给出下列两个分子的共振结构式。



（华东理工大学2002年试题）

［解答］



3. 按要求完成下列事项：

关于 2-丁烯：

① 顺式和反式 2-丁烯哪个氢化热大？

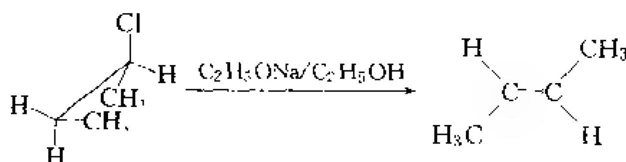
② 哪个与 Br_2/CCl_4 作用生成 meso-2,3-二溴丁烷？

③ 用系统命名法命名 meso-2,3-二溴丁烷。

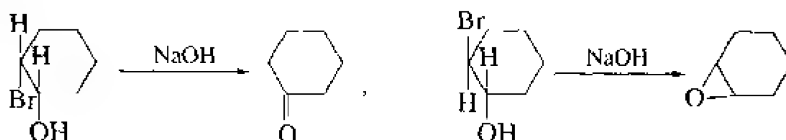
④ R-2-氯丁烷用 C_2H_5ONa/C_2H_5OH 处理得到主要的烯烃是 E 式还是 Z 式？

（四川大学 2003 年试题）

［解答］ ① 顺式氢化热大于反式。② 反式。烯烃与 Br_2/CCl_4 加成为反式加成。③ $2R,3S$-二溴丁烷或 $2S,3R$-二溴丁烷。④ E 式，反式共平面消除。

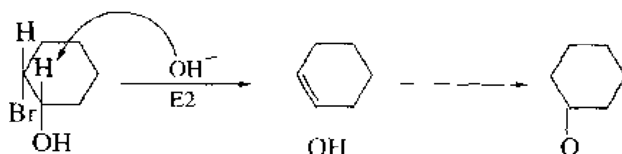


4. 请解释下列两个立体异构体在相同的反应条件下会得到不同的产物。

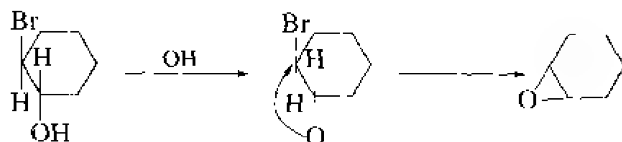


（复旦大学 2002 年试题）

［解答］ E2 消除时对立体化学的要求为反式共平面。

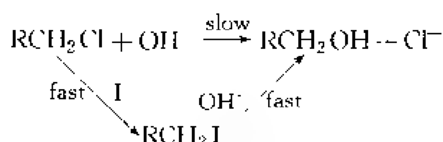


立体化学不能进行 E2 消除去 HBr，但易进行分子内 S_N2 反应。



5. 为什么一定量的 KI 能加快 RCH_2Cl 与 OH^- 反应生成 RCH_2OH？（中山大学 2003 年试题）

［解答］ I^- 的亲核性大于 OH^-，很快生成 RCH_2I。I^- 的离去能力比 Cl^- 强，因此 RCH_2I 比 RCH_2Cl 优先与 OH^- 反应生成 RCH_2OH。

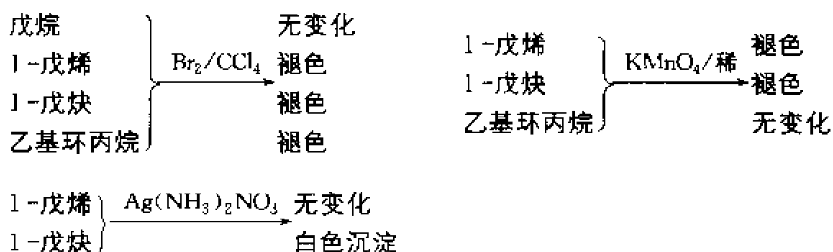


1.2.5 鉴别与分离题

1. 用简单的化学方法区别下列各组化合物：

戊烷，1-戊烯，1-戊炔，乙基环丙烷。（南京大学 2002 年试题）

［解答］ 烯烃通常可与 Br_2/CCl_4 反应褪色或与 $KMnO_4$/稀反应褪色来加以判别。端炔通常用 $Ag(NH_3)_2NO_3$ 生成白色沉淀来判别。小环烷烃的性质虽然很相似于烯，但是不能与 $KMnO_4$/稀发生反应，可与烯烃区别开来。



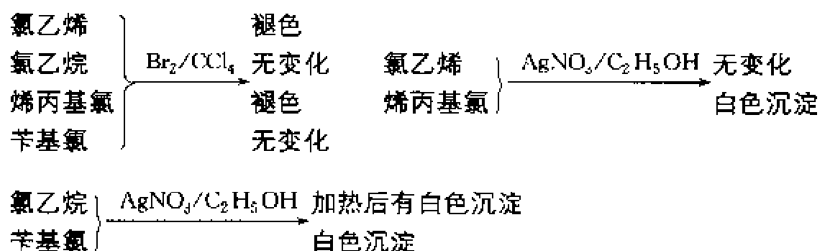
2. 用简便的方法除去 1-溴丁烷中的少量 1-丁烯，2-丁烯和 1-丁醇。（浙江工业大学 2004 年试题）

［解答］ 烯烃可以与浓 H_2SO_4 反应，生成烷基硫酸氢酯可溶于浓 H_2SO_4。醇可溶于浓 H_2SO_4。加入浓 H_2SO_4，振摇后可静置分层，放出硫酸层。

3. 试使用简单的化学实验方法区别下列各组化合物：

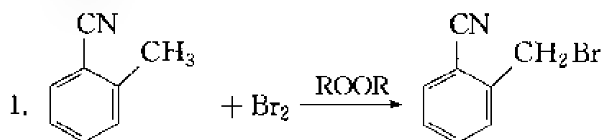
氯乙烯，氯乙烷，烯丙基氯，苄基氯。（青岛科技大学 2000 年试题）

［解答］ 卤原子相同时，不同类型的卤代烃其卤原子的活性大小为：苄基型卤代烃、烯丙基型卤代烃＞卤代烷＞卤苯型卤代芳烃、乙烯型卤代烯烃。利用不同的卤代烃与 $AgNO_3$ 溶液的反应速率不同来区别。



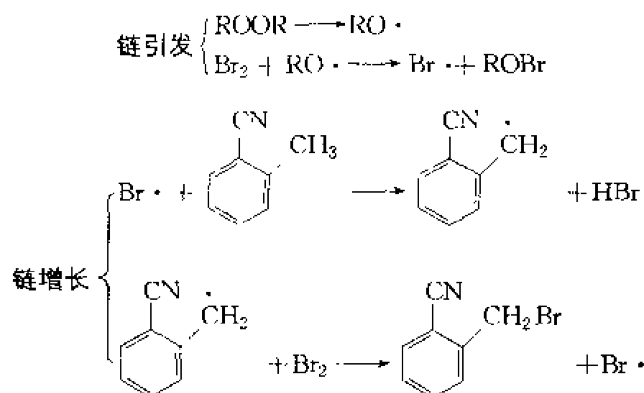
1.2.6 机理题

1.

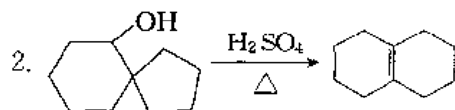


（浙江工业大学 2003 年试题）

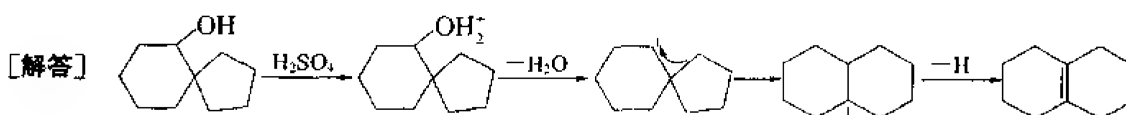
［解答］ 在过氧化物作用下，Br_2 产生 Br·，上述反应为自由基取代的反应，

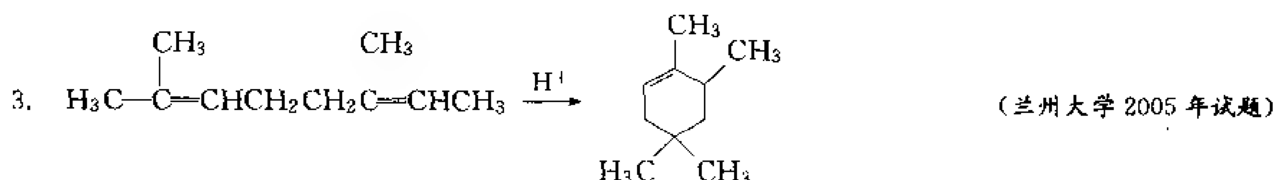


不断链循环直至链终止。

2. 

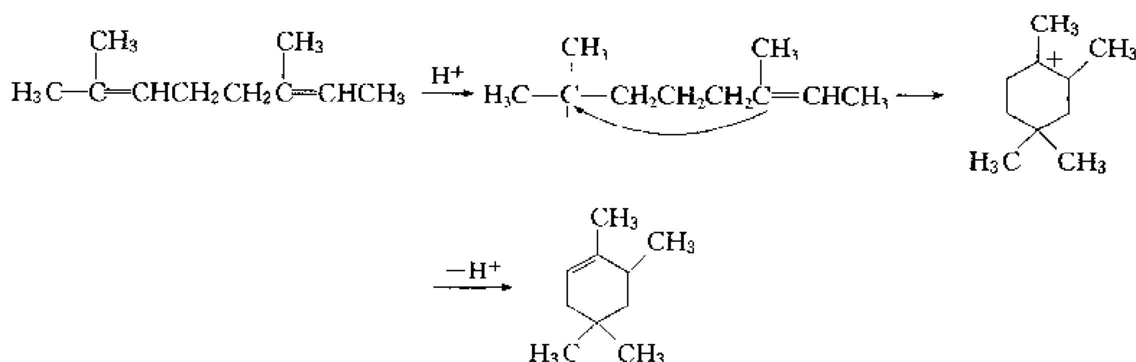
（郑州大学 2006 年试题）

[解答] 

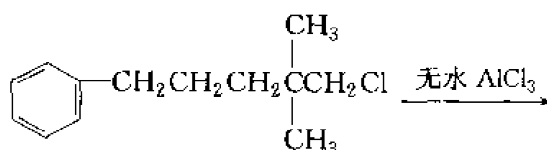
3. $H_3C-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CHCH_2CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CHCH_3 \xrightarrow{H^+}$ 

（兰州大学 2005 年试题）

[解答] 烯烃在酸的作用下发生加成反应，生成碳正离子，为亲电试剂，对碳碳双键进行加成。

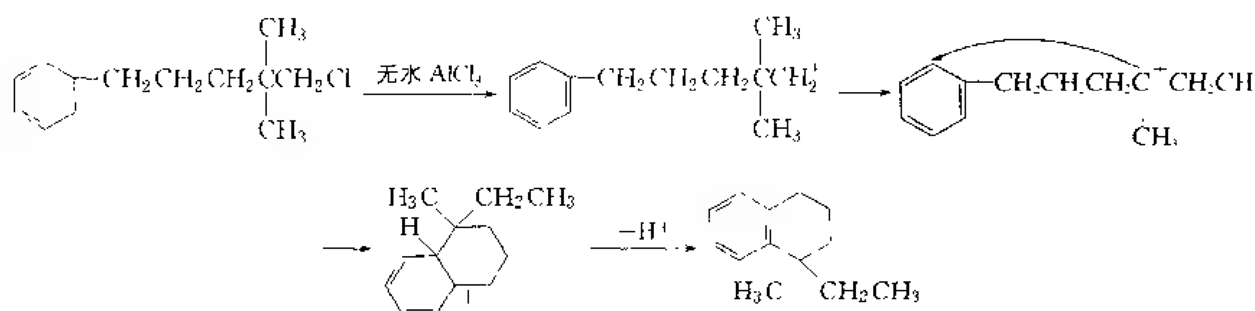


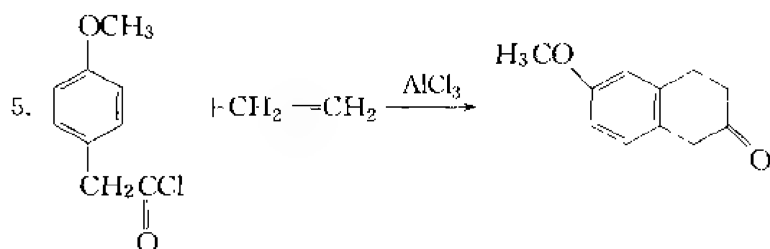
4. 完成反应并提出合理的反应机理。

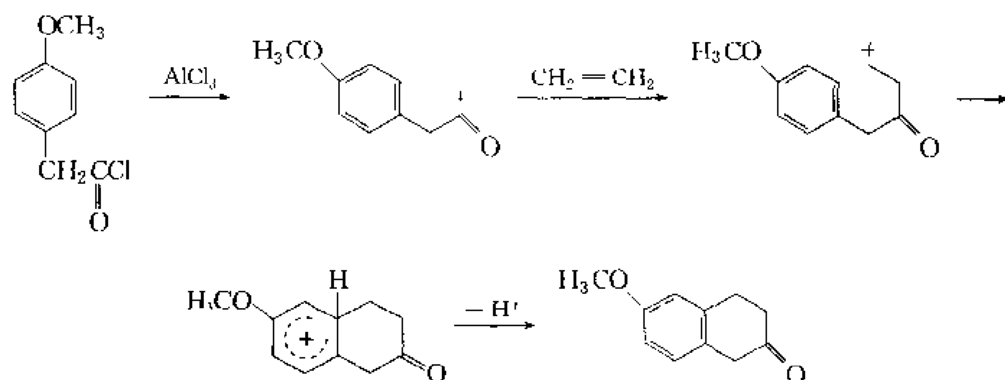


（上海交通大学 2004 年试题）

[解答] 此反应为芳环的烷基化反应，为亲电取代。反应首先应在无水 $AlCl_3$ 作用下产生烷基碳正离子，生成的烷基碳正离子可能重排成更稳定的叔碳正离子。

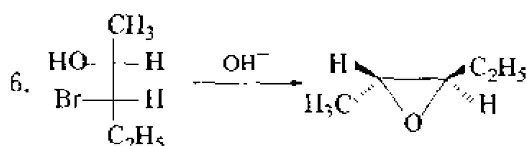




5. 

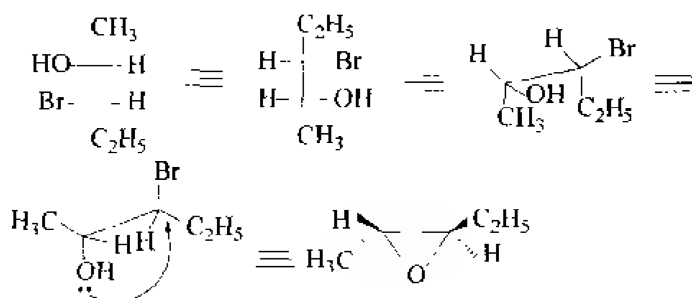
（中国科技大学 2002 年试题；中国石油大学 2004 年试题）

［解答］ 酰卤在无水 $AlCl_3$ 作用下生成酰基碳正离子，除可对苯环进行酰基化外，也可以先对烯烃进行亲电加成，生成的碳正离子再对苯环进行亲电取代。

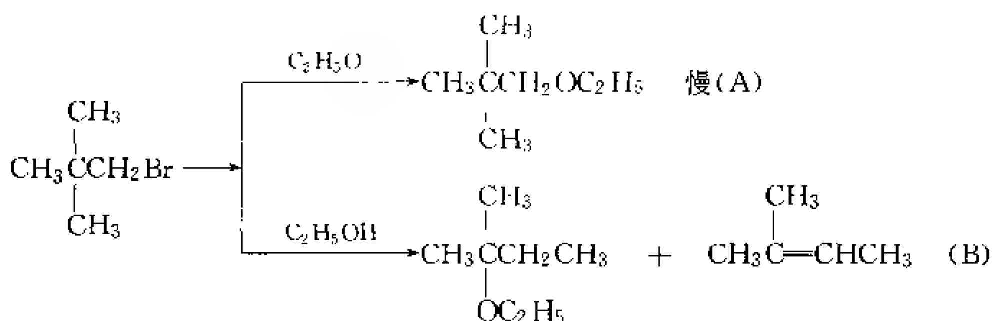
6. 

（天津大学 1996 年试题）

［解答］ 此反应为分子内亲核取代，羟基从卤素的背面进攻得到三元环氧化物，属 S_N2 反应。

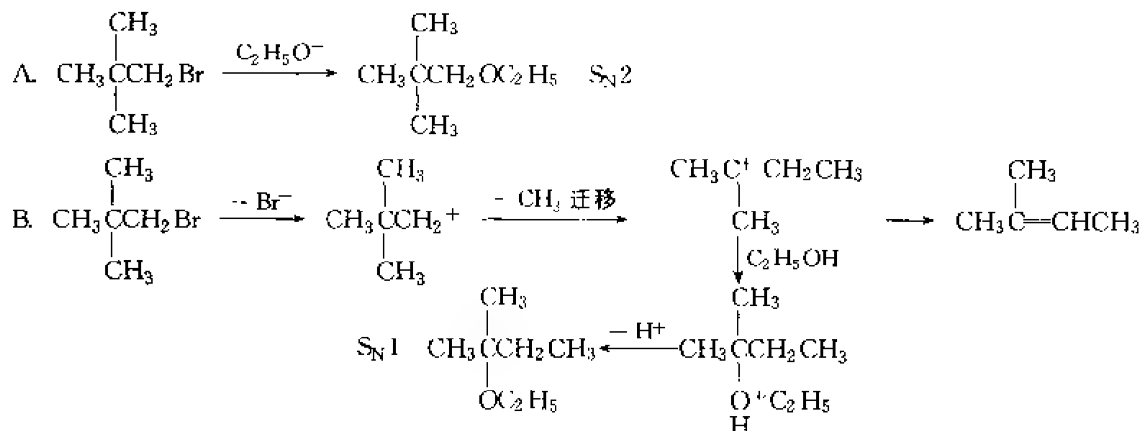


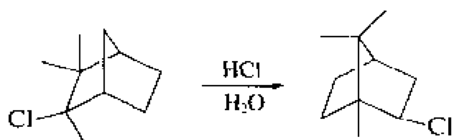
7. 写出下列反应历程。



（中国石油大学 2002 年试题）

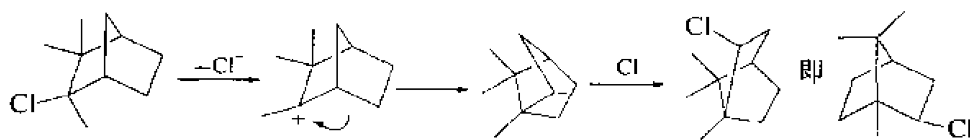
［解答］ 新戊基溴较难发生亲核取代反应。在 $C_2H_5O^-$ 作用下，反应有利于 S_N2，此时以取代为主，由于位阻较大，反应较慢。在 C_2H_5OH 作用下，反应有利于单分子反应，首先生成碳正离子，生成的伯碳正离子可重排成更稳定的叔碳正离子。然后可与亲核试剂结合发生 S_N1，也可以脱去一个 β－H 发生 E1。



8. 

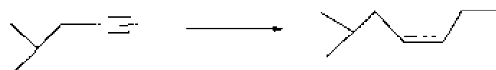
（中国科技大学 2002 年试题）

［解答］ 此反应为 S_N1，单分子亲核取代反应，涉及碳正离子的重排。



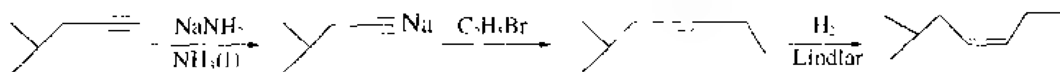
1.2.7 合成题

1. 以所给的起始物为原料（其他化学试剂不限）完成下列合成。



（华东理工大学 2002 年试题）

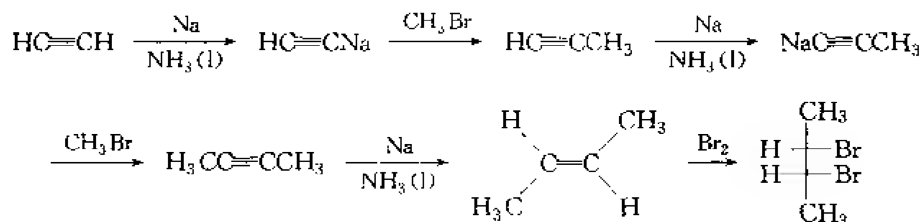
［解答］ 产物为顺式结构，合成时必须考虑立体化学的控制，叁键还原时不能用 Na/NH_3 还原，而应用 Lindlar 催化剂进行催化加氢。

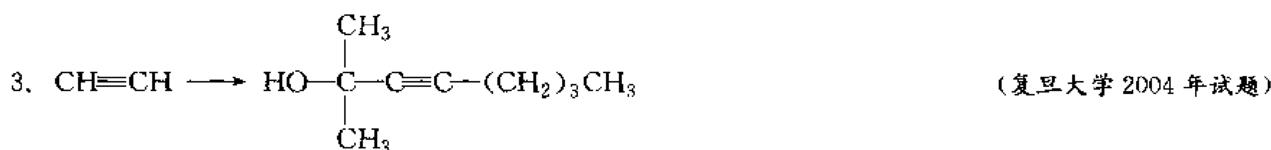




2. 由 HC≡CH 合成 (上海交通大学 2004 年试题)

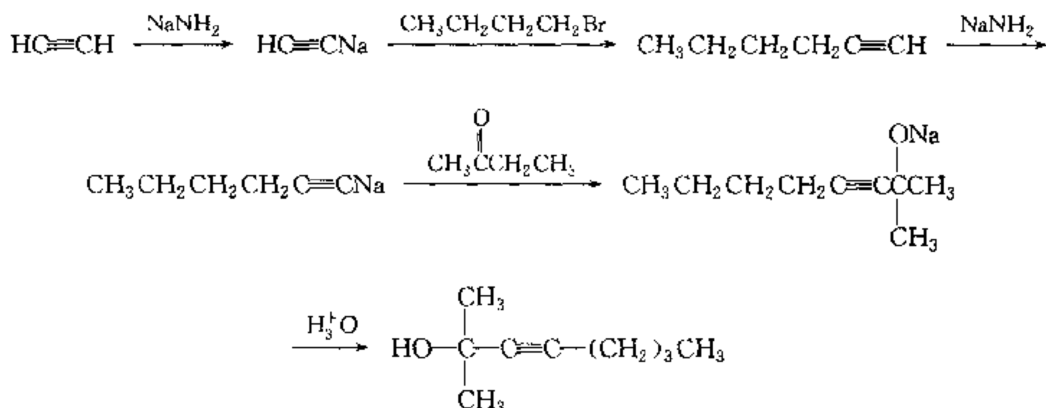
［解答］ 产物为内消旋分子，应由反式 2-丁烯与 Br_2 加成而得。



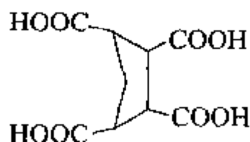


3. CH≡CH ⟶ (复旦大学 2004 年试题)

［解答］ 炔基负离子作为亲核试剂，除常与卤代烃反应合成炔烃外，还可作为亲核试剂与羰基进行亲核加成。

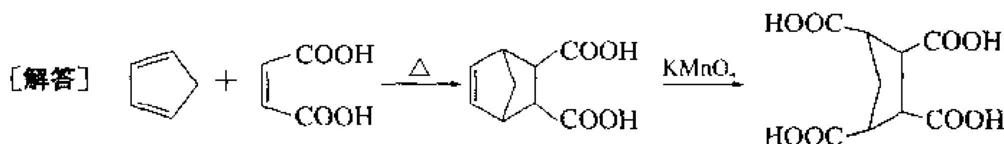


4. 用顺丁烯二酸酐和环戊二烯为原料，经 Diels－Alder 双烯合成反应等合成下列目标化合物。

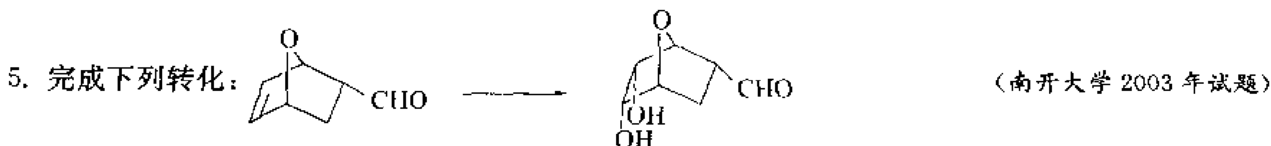


(湖南大学 2003 年试题)

［解答］

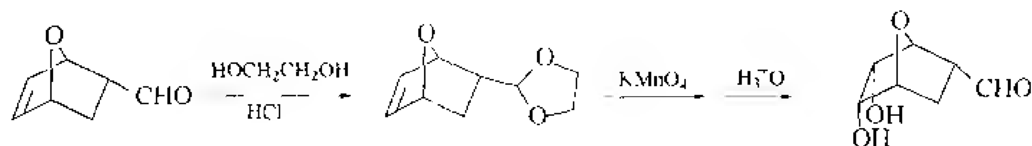


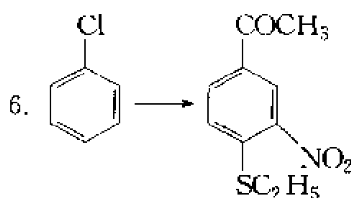
5. 完成下列转化：



(南开大学 2003 年试题)

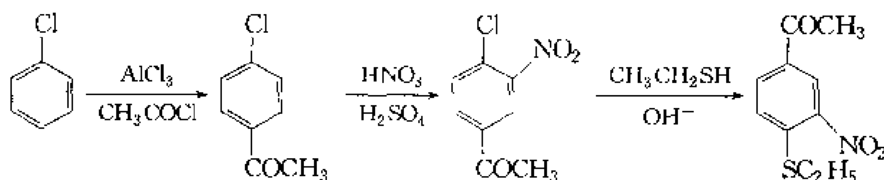
［解答］ 烯烃经稀 $KMnO_4$ 氧化可得顺式的邻二醇，但醛氢也易被氧化，故氧化前先应将醛保护。

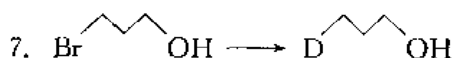


6. 

（复旦大学 2004 年试题）

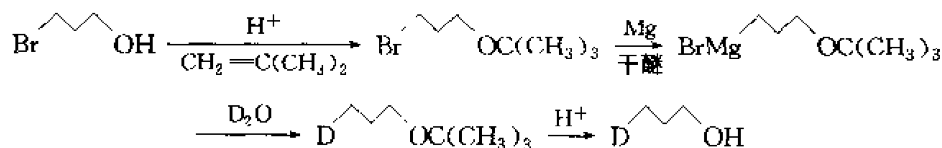
［解答］ 卤苯上的卤原子难以发生亲核取代，但当卤原子的邻、对位有硝基时，取代将易于进行。

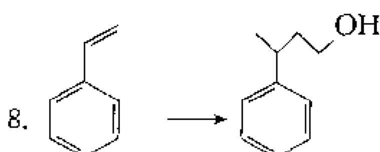


7. 

（四川大学 2004 年试题）

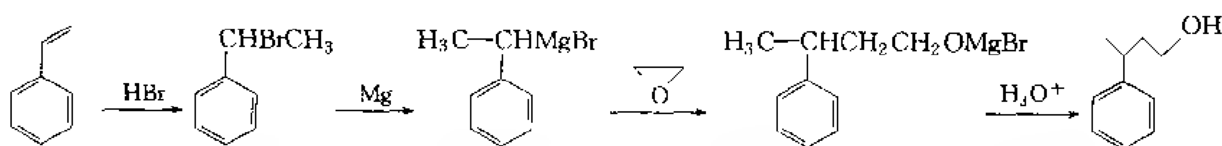
［解答］ 在进行 Grignard 反应时，注意保护羟基。



8. 

（复旦大学 2003 年试题）

［解答］ 利用 Grignard 试剂来进行增碳。

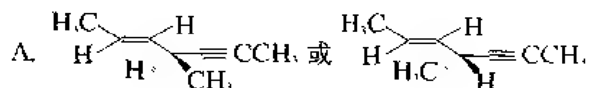


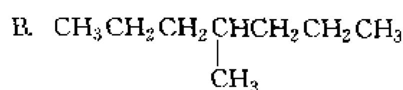
1.2.8 结构推断题

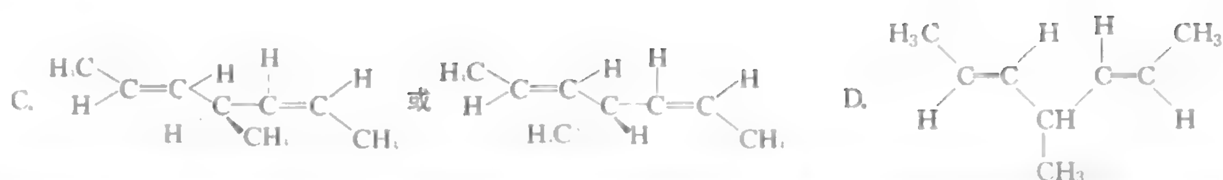
1. 某化合物 A(C_8H_{12})有旋光活性，在 Pt 催化下氢化得 B(C_8H_{18})，无旋光活性。A 如果用 Lindlar 氢化得 C(C_8H_{14})，有旋光活性。A 和 Na 在液 NH_3 中反应则得 D(C_8H_{14})，无旋光活性，推测 A、B、C、D 的结构式。

（南京理工大学 2004 年试题）

［解答］ 计算 A、B、C、D 的不饱和度分别为 3，0，2，2，判断 A 带有一个双键，一个叁键。由 C 有旋光性而 D 无旋光性判断 A 中双键为反式。推测为：

A. 

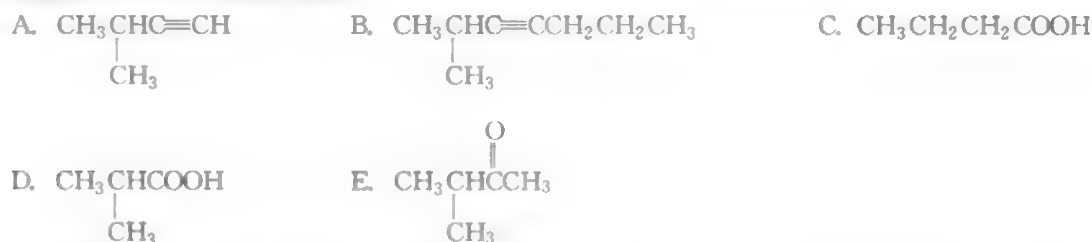
B. 



2. 某化合物A的分子式为C_5H_8，在液氨中与$NaNH_2$作用后，再与1-溴丙烷作用，生成分子式为C_8H_{14}的化合物B，用$KMnO_4$氧化B得分子式为$C_4H_8O_2$的两种不同的酸C和D。A和稀H_2SO_4/$HgSO_4$水溶液作用，可生成酮E($C_5H_{10}O$)。试写出A～E的构造式。

（大连理工大学2004年试题）

［解答］ A的不饱和度为2。从可与$NaNH_2$反应后再与1-溴丙烷反应来看，A应为端炔。从B氧化得到两种不同的酸来看，A应有支链，推测为：

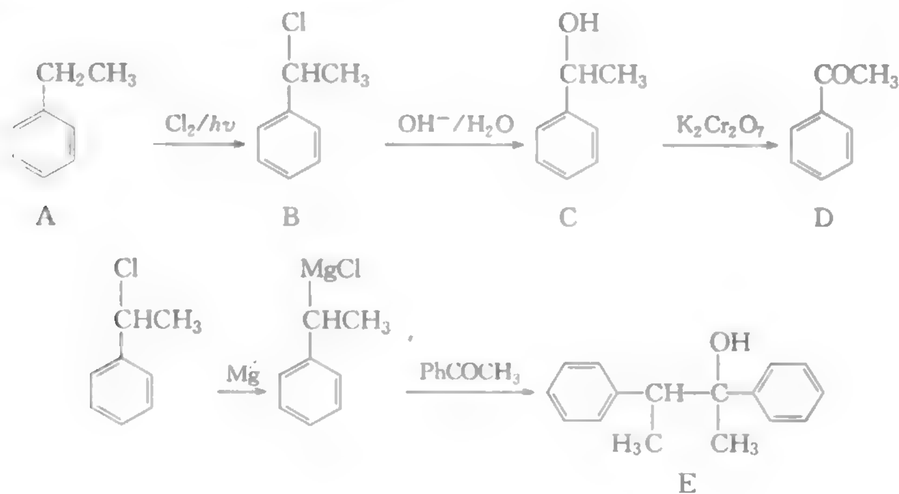


3. 某芳香族化合物A分子式为C_8H_{10}，在光照下与氯气作用生成B(C_8H_9Cl)，B在碱作用下水解生成C($C_8H_{10}O$)，C经重铬酸钾氧化生成D(C_8H_8O)，B与金属Mg作用生成Grignard试剂后与D作用生成E，E在酸性介质中加热脱水生成$C_6H_5-C=C-C_6H_5$，推断A～E的构造式。



（南京理工大学2002年试题）

［解答］ 从B可推断A为乙苯，而不是二甲苯。

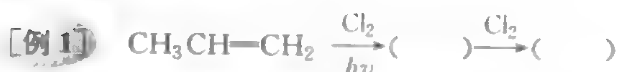


1.3 本章重点与难点回顾

1.3.1 烃类的自由基卤代反应

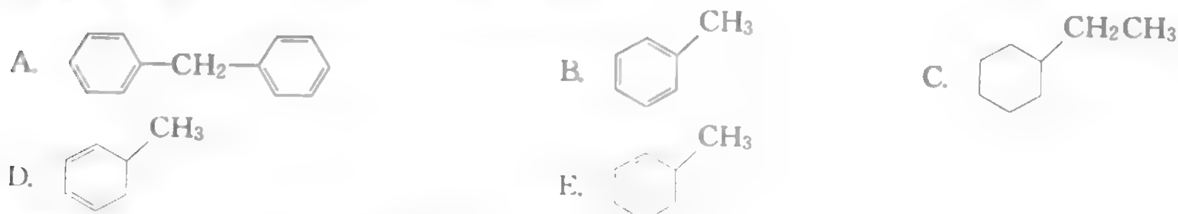
反应条件中可见自由基引发过程，如光照、300 ℃以上高温等，反应生成稳定的自由基中间体。

自由基稳定性：$CH_3\cdot$ < $1°R\cdot$ < $2°R\cdot$ < $3°R\cdot$ < 烯丙基、苄基自由基

[例 1]  （大连理工大学 2002 年试题）

[解答] $CH_2ClCH{=}CH_2$、$CH_2ClCHClCH_2Cl$。双键的 α - H 活性大，易取代，常可用于卤烃制备。

[例 2] 发生光照反应时速度最快的化合物是(　　)。 （中山大学 2005 年试题）



[解答] A。A 形成的自由基 $C_6H_5\dot{C}HC_6H_5$ 最稳定。

1.3.2 烯烃的亲电加成反应要点

(1) 反应生成稳定的碳正离子中间体；

(2) 碳正离子有时会重排，生成更稳定的产物；

(3) 加成中的立体化学问题：如 Br_2 加成时主要为反式加成，而硼氢化反应得到的是顺式加成产物(反马氏规则)。

[例 1] 排列碳正离子稳定性顺序(　　)。



（四川大学 2003 年试题）

[解答] A>C>D>B

A 有芳香性；B 叔碳正离子，但碳骨架难以形成平面结构，故不稳定；C 烯丙基碳正离子，p - π 共轭使之稳定。



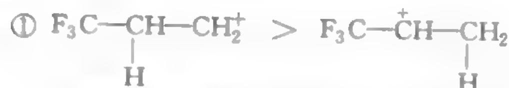
[例 2] 解释下列两反应的加成位置为何不同？



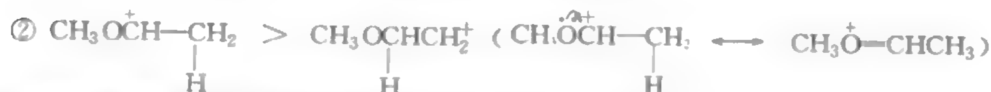


（华东理工大学 2002 年试题）

[解答] 碳正离子稳定性：

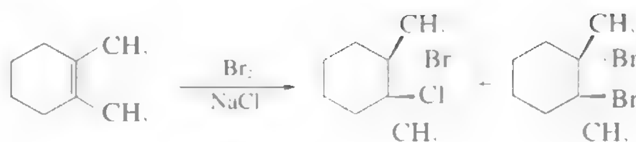


—CF_3 基团有强的吸电子诱导效应，使碳正离子不稳定。



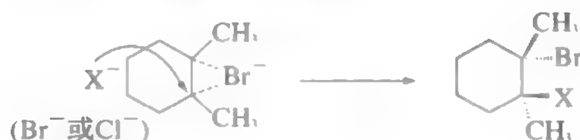
氧原子未共用电子对的离域，使正电荷分散而体系稳定性增加。

[例 3] 写出下列转变的机理。



(青岛科技大学 2001 年试题)

[解答] 溴鎓离子中间体。Br^- 或 Cl^- 从环鎓离子反面加成。



1.3.3 炔氢

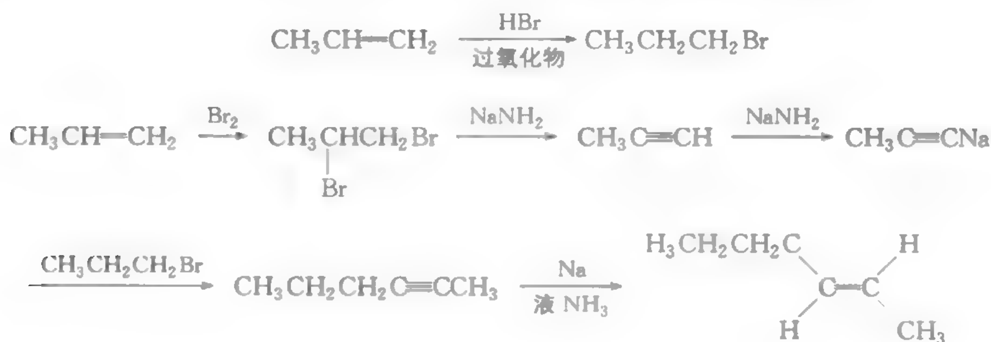
炔氢（RC≡C—H）有一定酸性，利用金属炔化物的亲核性，对卤代烃进行亲核取代，增碳反应，在合成中有一定用途。

[例 1] 简要回答问题：为什么 CH≡CH 的酸性大于 CH_2═CH_2 的酸性？（四川大学 2004 年试题）

[解答] CH≡CH 中碳原子以 sp 杂化，电负性较大；CH_2═CH_2 中碳原子以 sp^2 杂化。C_{sp}—H 键极性大于 C_{sp^2}—H 键。

[例 2] 以丙烯为唯一碳源合成：$H_3CH_2CH_2C(H)C$═$C(H)CH_3$（反式）。（上海交通大学 2003 年试题）

[解答] 利用炔钠与卤代烷的增碳反应先生成相应的炔烃，而后还原剂加氢得到反式烯烃。



$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{过氧化物}]{HBr} CH_3CH_2CH_2Br$$

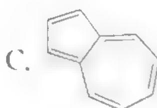
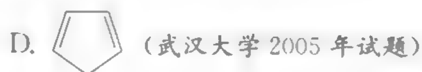
$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3CHBrCH_2Br \xrightarrow{NaNH_2} CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow{NaNH_2} CH_3C{\equiv}CNa$$

$$\xrightarrow{CH_3CH_2CH_2Br} CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[\text{液 } NH_3]{Na} \text{反式 } H_3CH_2CH_2C(H)C{=}C(H)CH_3$$

1.3.4 芳香性

某些不含苯环的环多烯和芳香离子（非苯芳烃）亦具有芳香性。判断依据：环状、平面的共轭体系，共轭的 p 电子数为 $4n+2$。

[例 1] 指出下述化合物的芳香性：

A. 　B.  $2K^+$　C. 　D. 

（武汉大学 2005 年试题）

［解答］ A不符合电子规则；D不符合电子规则及环状共轭体系；B（ ）、C均具有10个电子及环状共轭体系，有芳香性。

［例2］ 试分析5-溴-1,3-环戊二烯与7-溴-1,3,5-环庚三烯进行S_N1水解反应时的反应速率大小。

（中山大学2005年试题）

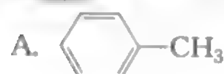
［解答］ 7-溴-1,3,5-环庚三烯较快。反应为S_N1，7-溴-1,3,5-环庚三烯所形成的正离子 ，因具有芳香性而更稳定。

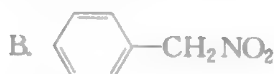
1.3.5 苯环上的亲电取代反应和亲核取代反应活性

① 供电子基团使苯环电子云密度增大，亲电取代反应活性增加；

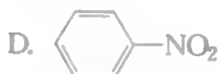
② 吸电子基团的存在使苯环亲电取代反应活性降低，使卤代芳烃的亲核取代反应活性增加。

［例1］ 苯环上亲电取代反应活性：





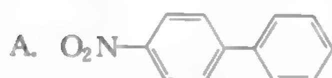


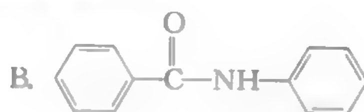


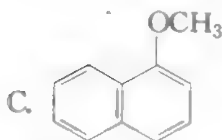
（四川大学2003年试题）

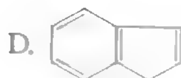
［解答］ A>B>C>D。硝基为吸电子基，甲基为供电子基。B中$-NO_2$对苯环的作用为吸电子诱导效应，比C中硝基对苯环的共轭吸电子作用弱得多。

［例2］ 用箭头标出下列化合物硝化反应主要产物位置。



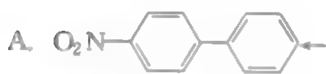


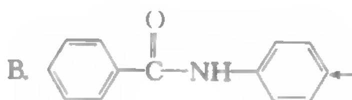


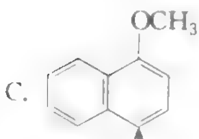


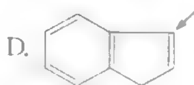
（兰州大学2003年试题）

［解答］









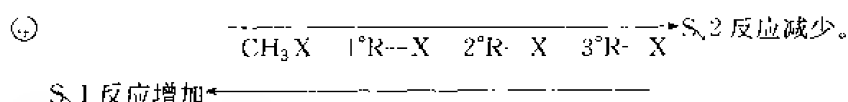
1.3.6 卤代烃的亲核取代反应及消除反应

1. 影响亲核取代反应历程的因素除烃基外，还有亲核试剂、离去基团、溶剂等因素：

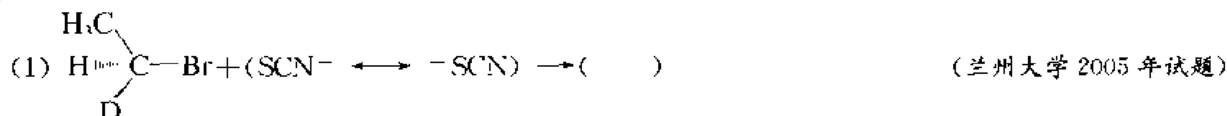
① 试剂亲核性愈强，愈有利于S_N2反应；

② 离去基团离去能力越强，亲核取代反应愈易进行，相对有利于S_N1反应；

③ 溶剂极性大，S_N1历程有利，故S_N2反应常在非极性溶剂中进行；



［例1］ 完成下列反应。

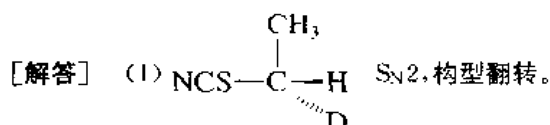


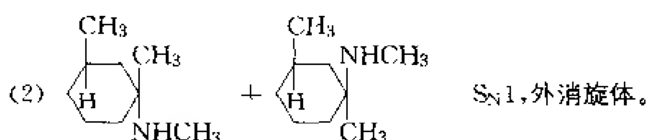
（兰州大学2005年试题）



（中山大学2005年试题）

［解答］

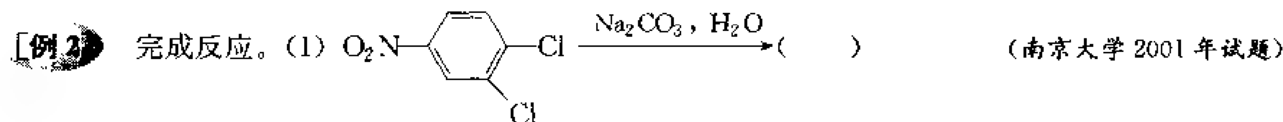




2. 芳环上卤原子一般不易被取代，吸电子基的存在可以使环上卤原子反应活性增大。硝基存在时，吸电子共轭效应使邻、对位的卤原子易被取代。

烯丙基卤代烃和苄基卤代烃的卤原子无论 S_N1、S_N2 历程，反应活性都较大。

［例2］ 完成反应。

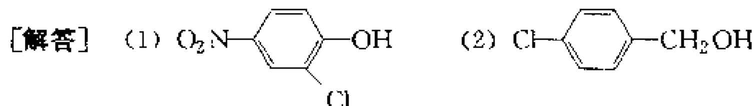


（南京大学2001年试题）



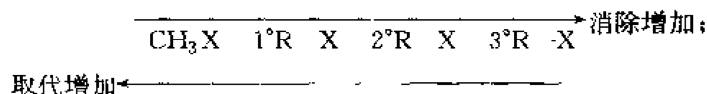
（南京大学2002年试题）

［解答］



3. 卤代烃的消除反应与取代反应的竞争

① 烃基结构：

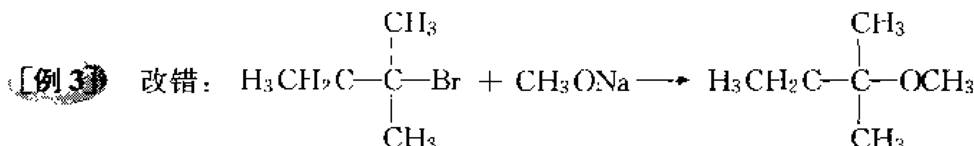


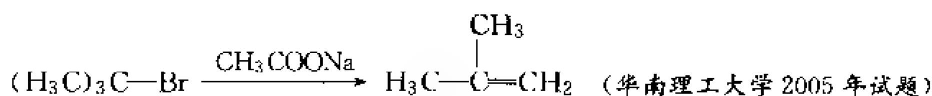
② 试剂：试剂碱性强时，消除为主。

③ 溶剂极性：溶剂极性低，对消除有利，如在水溶液中溶剂解而在醇溶液中消除产物占优。

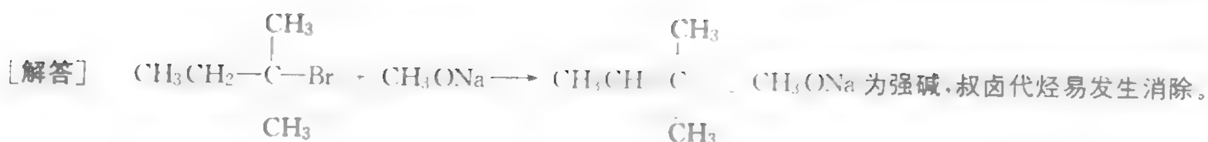
④ 温度升高：更有利于消除产物的生成。

［例3］ 改错：

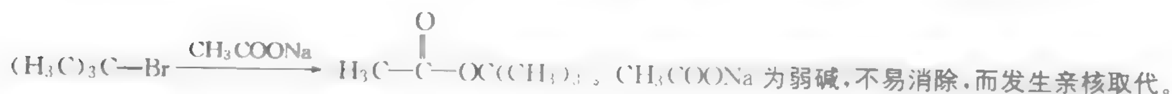




（华南理工大学2005年试题）

[解答] 

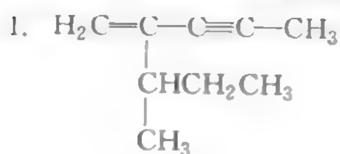
CH_3ONa 为强碱，叔卤代烃易发生消除。



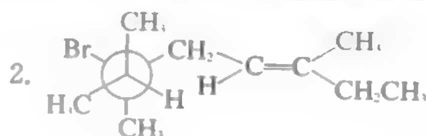
CH_3COONa 为弱碱，不易消除，而发生亲核取代。

1.4 习　题

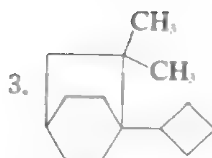
1.4.1 命名下列化合物或写出下列化合物的结构式(标出 E/Z 或 R/S)

1. 

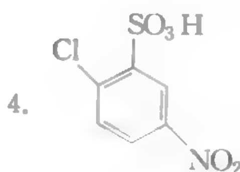
（浙江大学 2001 年试题）

2. 

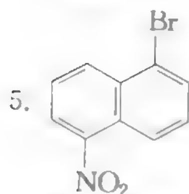
（江南大学 2004 年试题）

3. 

（南京理工大学 2002 年试题）

4. 

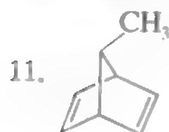
（中国科技大学 2002 年试题）

5. 

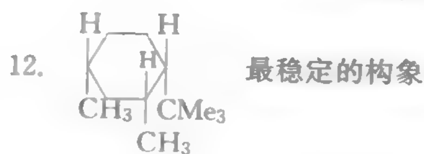
（华中科技大学 2002 年试题）

6. 

（北京理工大学 2006 年试题）

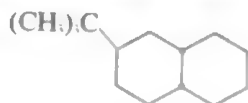
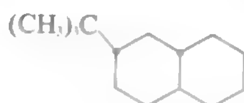
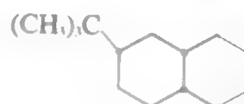
7. S-仲丁基环己烷(用 Fischer 投影式表示)（江南大学 2004 年试题）
8. E-4-甲基-3-异丙基-3-己烯-1-炔（江南大学 2004 年试题）
9. 1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷（浙江大学 2004 年试题）
10. 螺[4.5]-6-癸烯（江南大学 2003 年试题）
11. 

（华南理工大学 2005 年试题）

12.  最稳定的构象

（华南理工大学 2005 年试题）

*1.4.2 画出下述 3-叔丁基二环[4.4.0]癸烷不同构型的相应构象式

（南京大学 1998 年试题）

1.4.3 完成反应式(在 * 括号内标明构型)

1. $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2,\ H_2O}$ ( )　(华南理工大学 2006 年试题)

2. $CH_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow{Lindlar\ Pd/H_2}$ ( ) $\xrightarrow{Br_2 \cdot CCl_4}$ ( )… ( )(Fischer投影式)　(大连理工大学 2005 年试题)

3. $C_4H_9C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow{Li/NH_3(l)}$ ( )* $\xrightarrow[0\sim5℃]{KMnO_4/OH^-(稀)}$ ( )* Fischer投影式　(大连理工大学 2003 年试题)

4. 3-溴环己烯 $+ Br_2 \xrightarrow{H_2O}$ ( ) + ( ) 稳定构象式　(大连理工大学 2003 年试题)

5. 1-甲基环戊烯 $\xrightarrow{B_2H_6}\xrightarrow[OH^-]{H_2O_2}$ ( )　(华南理工大学 2005 年试题)

6. $H_2C{=}CHCH_3 \xrightarrow{(\ \ )} H_2C{=}CHCH_2Br \xrightarrow{NH_3}$ ( ) $\xrightarrow{3CH_3I}$ ( )　(华南理工大学 2005 年试题)

7. E-3-己烯 $\xrightarrow{RCOOOH}$ ( )* $\xrightarrow{H_3^+O}$ ( )*　(四川大学 2002 年试题)

8. Fischer投影式（上：$CH_2CH{=}CH_2$；左：H；右：Cl；下：CH_2CH_3）$+ HBr \longrightarrow$ ( )* + ( )*　(中国石油大学 2003 年试题)

9. 环戊二烯 $\xrightarrow{\triangle}$ ( ) $\xrightarrow[(2)\ Zn,\ H_3O^+]{(1)\ O_3}$ ( )　(中山大学 2005 年试题)

10. 1-甲基-5-溴环戊烯（H_3C、Br） $\xrightarrow[CH_3CH_2OH]{CH_3CH_2ONa}$ ( ) $\xrightarrow[\triangle]{CH_2{=}CHCN}$ ( ) $\xrightarrow[ROOR']{HBr}$ ( )　(华南理工大学 2004 年试题)

11. 环己烯 $+ OsO_4 \xrightarrow{H_2O}$ ( )*　(中国科技大学 2003 年试题)

12. （H_3C、H 与 H、CH_2CH_3 反式取代的 2-戊烯）$+ CHCl_3 \xrightarrow[(CH_3)_3COH]{(CH_3)_3COK}$ ( )*　(中国科技大学 2003 年试题)

13. $CH_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[THF]{BH_3}$ ( )* $\xrightarrow[H_2O/OH^-]{H_2O_2}$ ( )　(中国科技大学 2003 年试题)

14. $C_6H_5CH_2COC_6H_5 \xrightarrow[\triangle]{HNO_3/H_2SO_4}$ ( )　(江南大学 2004 年试题)

15. (甲苯) + CH_3CHCH_2Cl (CH_3) $\xrightarrow{AlCl_3}$ (　　) $\xrightarrow[H^+]{KMnO_4}$ (　　)　(大连理工大学2004年试题)

16. (甲苯) + (丁二酸酐) $\xrightarrow{AlCl_3}$ (　　) $\xrightarrow[HCl]{Zn-Hg}$ (　　) $\xrightarrow[(2)\ AlCl_3]{(1)\ SOCl_2}$ (　　)

17. H_3C, H, Cl —C—CH_2CH_3 $\xrightarrow[\triangle]{EtONa}$ (　　)　(四川大学2005年试题)

18. (苯) + (环己醇) $\xrightarrow{BF_3}$ (　　) $\xrightarrow[h\nu]{1\ mol\ Cl_2}$ (　　) $\xrightarrow[\triangle]{KOH,醇}$ (　　)(浙江工业大学2004年试题)

19. (CF_3, Br 取代苯) $\xrightarrow[(2)\ NH_3(l)]{(1)\ NaNH_2}$ (　　) $\xrightarrow{呋喃}$ (　　)　(兰州大学1999年试题)

20. (CH_3, Cl, 叔丁基取代环己烷) $\xrightarrow{KOH,\ CH_3CH_2OH}$ (　　) $\xrightarrow{Br_2}$ (　　)
稳定构象　(兰州大学1999年试题)

1.4.4 选择题和填空题

1. (D, H, C_2H_5, Br—C) $\xrightarrow[丙酮]{KI}$ 的反应主要产物为(　　)。

A. (D, I, C_2H_5, Br) B. (I, H, C_2H_5, Br) C. (D, H, C_2H_5, I) D. (H, D, C_2H_5, I)

(中国科技大学2000年试题)

2. 下列化合物氢化热最小的是(　　)。

A. B. C. D.

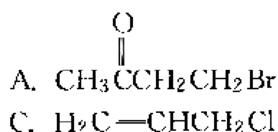
(南京大学2003年试题)

3. (环戊基)—CH_3 $\xrightarrow[h\nu]{Br_2}$ 生成的一元取代物是(　　)。

A. (环戊基)—CH_2Br B. (1-CH_3-1-Br 环戊烷) C. (1-CH_3-2-Br 环戊烷) D. (1-CH_3-3-Br 环戊烷)

(郑州大学2006年试题)

4. 下列化合物中，可用于制备格氏试剂的是(　　)。



A. $CH_3COCH_2CH_2Br$

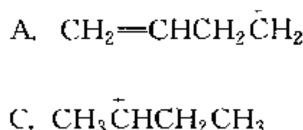


B. $HC\equiv CCH_2Br$

C. $H_2C=CHCH_2Cl$

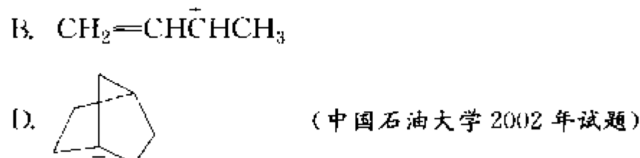
D. CH_2BrCH_2OH　　（华南理工大学 2005 年试题）

5. 下列碳正离子最不稳定的是(　　)。



A. $CH_2=CHCH_2\overset{+}{C}H_2$

C. $CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3$

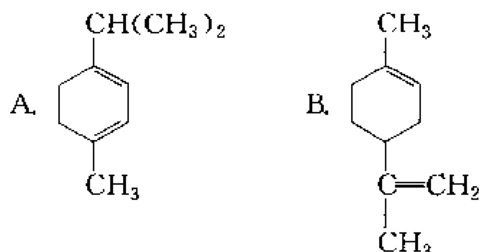


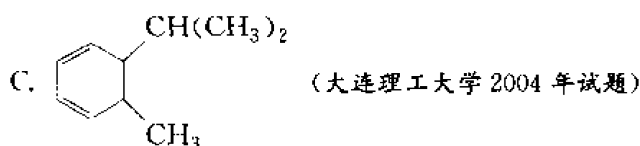
B. $CH_2=CH\overset{+}{C}HCH_3$

D.

（中国石油大学 2002 年试题）

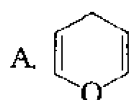
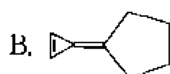
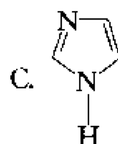
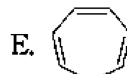
6. 下列化合物中最稳定的是(　　)。





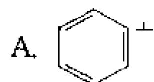
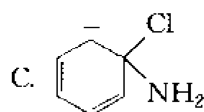
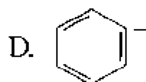
（大连理工大学 2004 年试题）

7. 下列化合物中具有芳香性的是(　　)。

A. 　B. 　C. 　D. 　E. 

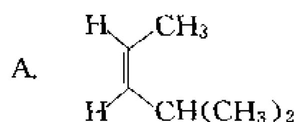
（华南理工大学 2005 年试题）

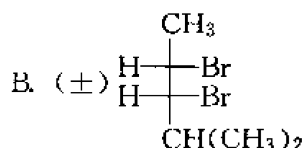
8. 反应氯苯 $\xrightarrow[\text{液氨}]{NH_2^-}$ 涉及的中间体是(　　)。

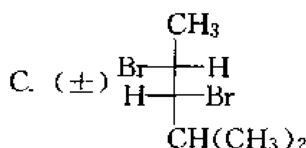
A. 　B. 　C. 　D. 

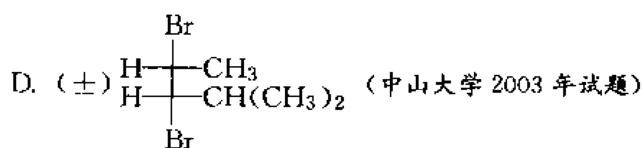
（四川大学 2002 年试题）

9. 化合物 A 与 Br_2 加成的主要产物是(　　)。



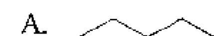






（中山大学 2003 年试题）

10. $H_3CC\equiv C-CH=CH_2$ 经 Lindlar 催化($Pd/BaSO_4$ 喹啉)加氢的产物是(　　)。

A. 　B. 　C. 　D. 

（郑州大学 2006 年试题）

11. 卤代烷与 NaOH 在乙醇与水的混合物中进行反应，请指出下列说法哪个(或哪些)是不正确的(　　)。

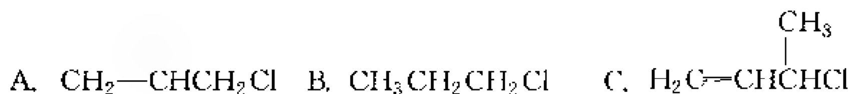
A. 产物发生 Walden 转化，说明反应按 S_N1 历程进行

B. 增加溶液中水的含量，减少乙醇的含量使反应速度明显加快，说明反应是 S_N1 历程

C. 有重排反应，说明反应按 S_N1 进行

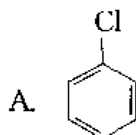
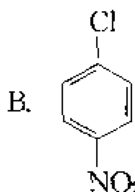
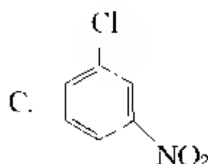
D. 碱浓度增加，反应速度明显加快，说明反应按 S_N2 历程进行　　(中国石油大学 2004 年试题)

12. 下列化合物中哪一个最容易发生 S_N1 反应(　　)。



A. CH_2—$CHCH_2Cl$　B. $CH_3CH_2CH_2Cl$　C. H_2C═$CHCH(CH_3)Cl$　　(中山大学 2003 年试题)

13. 请写出下述化合物水解的活性大小次序(　　)。

A. 　B. 　C. 　　(武汉大学 2005 年试题)

14. 下列烯烃进行亲电加成反应活性最高的是(　　)。



A. CH_3CH═CH_2　B. $PhCH$═CH_2　C. H_2C═$CHCl$　D. CH_3OCH═CH_2

(华南理工大学 2005 年试题)

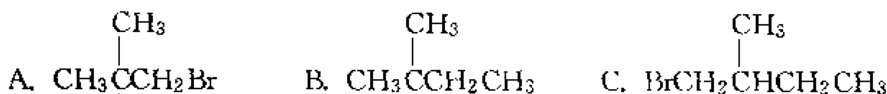
15. 下列苯环的亲电反应中，能可逆进行的是(　　)。



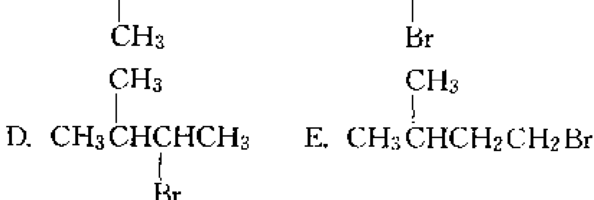
A. 苯的溴化　B. 苯的硝化　C. F-C 酰基化　D. 苯的磺化

(中山大学 2003 年试题)

16. 1,1-二甲基环丙烷与 HBr 反应的主要产物是(　　)。

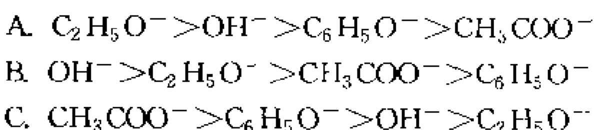


A. $CH_3C(CH_3)_2CH_2Br$　B. $CH_3CBr(CH_3)CH_2CH_3$　C. $BrCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$



D. $CH_3CH(CH_3)CHBrCH_3$　E. $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Br$　　(中山大学 2005 年试题)

17. 下列离子与 CH_3Br 进行 S_N2 反应活性顺序(　　)。



A. $C_2H_5O^- > OH^- > C_6H_5O^- > CH_3COO^-$

B. $OH^- > C_2H_5O^- > CH_3COO^- > C_6H_5O^-$

C. $CH_3COO^- > C_6H_5O^- > OH^- > C_2H_5O^-$　　(浙江工业大学 1997 年试题)

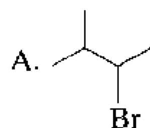
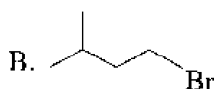
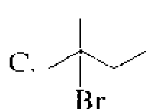
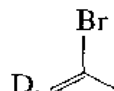
18. 排列下列基团亲核性顺序(　　)。



A. SH^-　B. PhO^-　C. H_2O　D. OH^- 

(中国科技大学 2002 年试题)

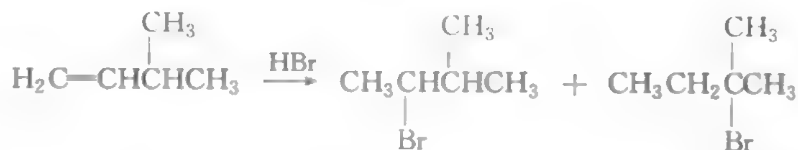
19. S_N2 反应速度大小(　　)。

A. 　B. 　C. 　D. 

(南京工业大学 2006 年试题)

1.4.5 解释现象

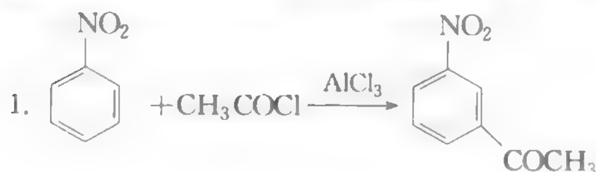
1. (*R*)-或(*S*)-2-氯丁烷进行一氯代反应生成的2,3-二氯丁烷中含有70%的内消旋和30%的光活性化合物。 （华东理工大学2003年试题）
2. 下列反应过程中得到两种异构体，请说明为什么？



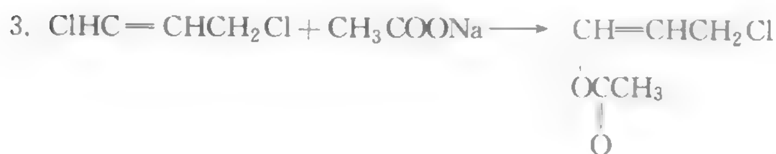
（青岛科技大学2000年试题）

3. 为什么三苯甲基的自由基、正离子、负离子都比较容易生成？ （华东理工大学2002年试题）
4. 试解释在3-溴戊烷的消除反应中制得的反-2-戊烯比顺式的产量高的原因。 （哈尔滨工业大学2002年试题）
5. 画出 *cis*-和 *trans*-4-叔丁基环己基溴的稳定的构象结构式，它们发生消除时何者较快，为什么？ （华东理工大学2003年试题）

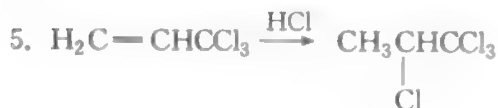
1.4.6 下列反应有无错误，若有错误，请指出错误之处

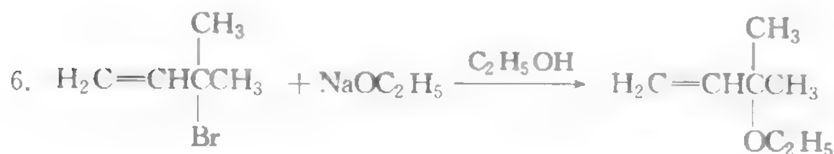
1.  （中山大学2003年试题）

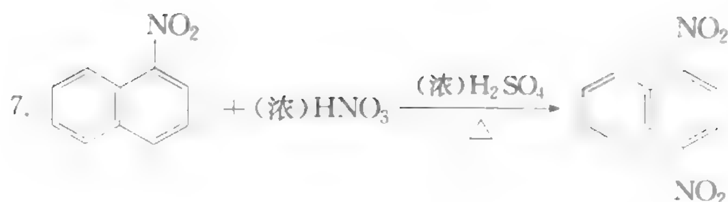
2.  （华南理工大学2004年试题）

3.  （华南理工大学2001年试题）

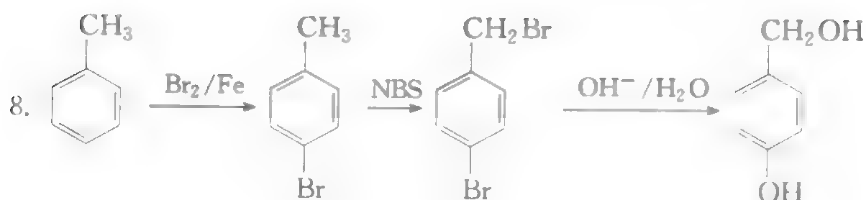
4. 

5.  （华南理工大学2001年试题）

6.  （华南理工大学2000年试题）

7. 

（华南理工大学 2000 年试题）

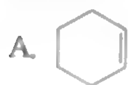
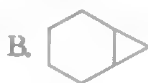
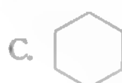
8. 

（四川大学 2002 年试题）



1.4.7 分离鉴别题

1. 用化学方法鉴别下列化合物，并写出有关反应。

A.  B.  C.  D. 

（上海交通大学 2003 年试题）

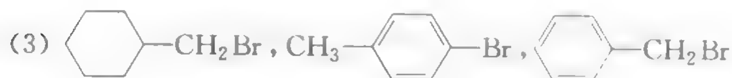
2. 用简单化学方法鉴别：

(1) 

（武汉化工学院 1999 年试题）

(2) 

（浙江大学 2003 年试题）

(3) 

（华中科技大学 2004 年试题）

1.4.8

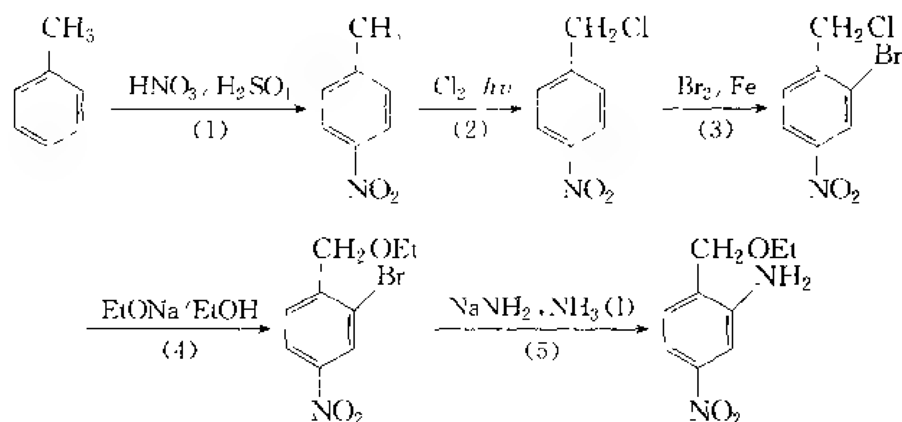
用反应机理解释，当  在碱性条件下水解时，可生成几种产物？哪种产物为主，为什么？

（河北工业大学 2002 年试题）



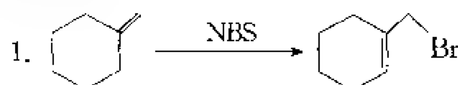
1.4.9

在下列方程式中，(1)、(2)、(3)、(4)、(5)这些反应是什么类型反应机理？并画出它们的中间离子或中间产物，或过渡态。

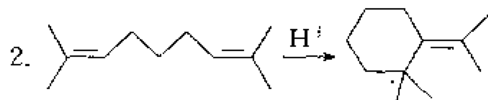


（南京大学 1999 年试题）

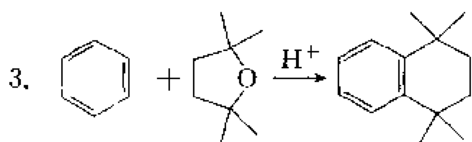
1.4.10 写出下列反应的机理

1. 

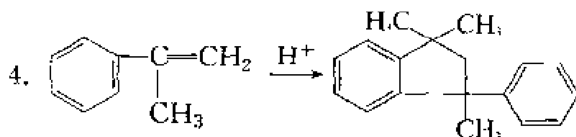
（华中科技大学 2004 年试题）

2. 

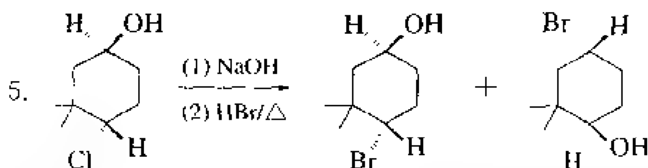
（上海交通大学 2003 年试题）

3. 

（四川大学 2002 年试题）

4. 

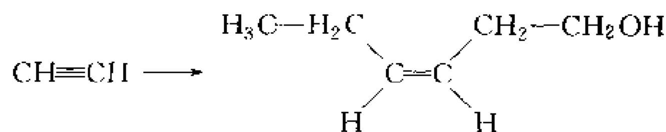
（大连理工大学 2004 年试题）

5. 

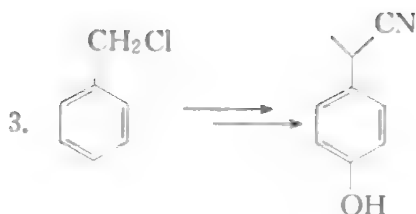
（中国科技大学 2003 年试题）

1.4.11 合成题

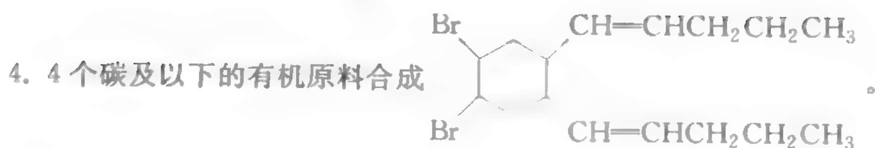
1. 由 1-丁烯合成(±)-2,3-二溴丁烷。（浙江大学 2003 年试题）
2. 由指定化合物，不大于 4 个碳的有机物及有关的无机物为原料合成下列化合物。



（青岛科技大学 2000 年试题）

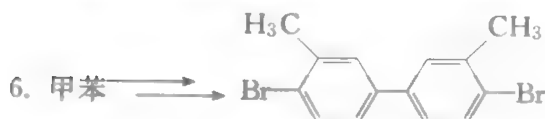
3.


（复旦大学 2006 年试题）

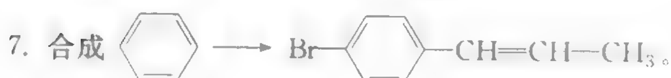
4. 4个碳及以下的有机原料合成


。（湖南大学 2004 年试题）

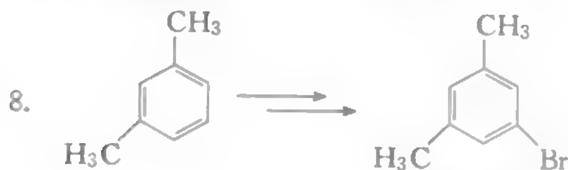
5. 
CH_3CHO，三苯基磷 ⟶ $CH_3CH{=}CHCH{=}CHCH_3$（兰州大学 2005 年试题）

6. 甲苯


（兰州大学 2005 年试题）

7. 合成


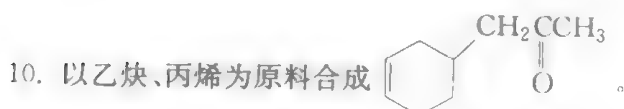
。（青岛科技大学 2003 年试题）

8.


（浙江大学 2005 年试题）

9. 由苯和1-丁醇为原料，合成


。（华南理工大学 2004 年试题）

10. 以乙炔、丙烯为原料合成


。（中国石油大学 2001 年试题）



1.4.12 结构推断题

1. 化合物A(C_5H_9Br)可以吸收1 mol溴生成B($C_5H_9Br_3$)，B为外消旋体。A容易与NaOH水溶液作用得到互为异构体的两种醇C和D。C加氢后的产物可以被氧化成酸E。A与NaOH-C_2H_5OH溶液作用得到F(C_5H_8)。F经高锰酸钾氧化得到丙酮酸。试推测A～F结构式。

（大连理工大学 2003 年试题）

2. 某化合物(A)分子式为C_8H_{16}，经臭氧化和锌粉水解后得到甲醛和分子式为$C_7H_{14}O$的化合物(B)。化合物(A)与HBr反应得分子式为$C_8H_{17}Br$的化合物(C)，化合物(C)经KOH/乙醇溶液处理得化合物(A)和分子式为C_8H_{16}的化合物(D)，化合物(D)经臭氧化和锌粉水解后得C_2H_4O和化合物(E)，其分子式为$C_6H_{12}O$。化合物(E)的红外光谱图中，3 000 cm^{-1}以上无吸收，2 800～2 700 cm^{-1}也无吸收，在1 720 cm^{-1}处有强吸收，在1 460 cm^{-1}，1 380 cm^{-1}都有较强吸收；^{1}HNMR谱中，δ0.9处有一单峰(9H)，δ2.1处有一单峰(3H)。根据以上信息试确定化合物A～E的结构。

（北京理工大学 2005 年试题）

3. 化合物A(C_7H_{12})进行催化氢化后得到化合物B(C_7H_{14})。A经臭氧化后还原得到C($C_7H_{12}O_2$)，C可被湿氧化银氧化得到D($C_7H_{12}O_3$)，D用碘的碳酸钾溶液处理得到碘仿和化合物E($C_6H_{10}O_4$)，加热E可得到3-甲基-戊二酸酐。D经Clemmensen还原得3-甲基己酸。确定化合物A、B、C、D的结构。 (北京理工大学2006年试题)

4. 某烃(A)分子式为C_4H_8，在常温下与Cl_2反应生成分子式为$C_4H_8Cl_2$的(B)，在光照下与Cl_2反应生成分子式为C_4H_7Cl的(C)，(C)与NaOH/H_2O作用生成(D)(C_4H_8O)，(C)与NaOH/C_2H_5OH反应生成(E)(C_4H_6)，(E)与顺丁烯二酸酐反应生成(F)($C_8H_8O_3$)，写出A～F的结构式及相应的反应式。 (四川大学2003年试题)

1.5 习题参考答案

1.5.1 命名下列化合物或写出下列化合物的结构式(标出 E/Z 或 R/S)

1. 2-仲丁基-1-戊烯-3-炔 2. S,E 3,6,7-三甲基-6-溴-3-辛炔 3. 2,2-二甲基-1-环丁基-双环[2.2.2]-辛烷 4. 2-氯-5-硝基苯磺酸 5. 1-硝基-5-溴萘 6. 反式-1-甲基-4-溴环己烷 7. H—C(CH₃)(CH₃)—环己基

8. H_3CH_2C(H₃C)C=C(CH(CH₃)₂)C≡CH 9. 10. 11. 7-甲基-双环[2.2.1]-2,5-庚二烯

12. H₃C, CMe₃, CH₃

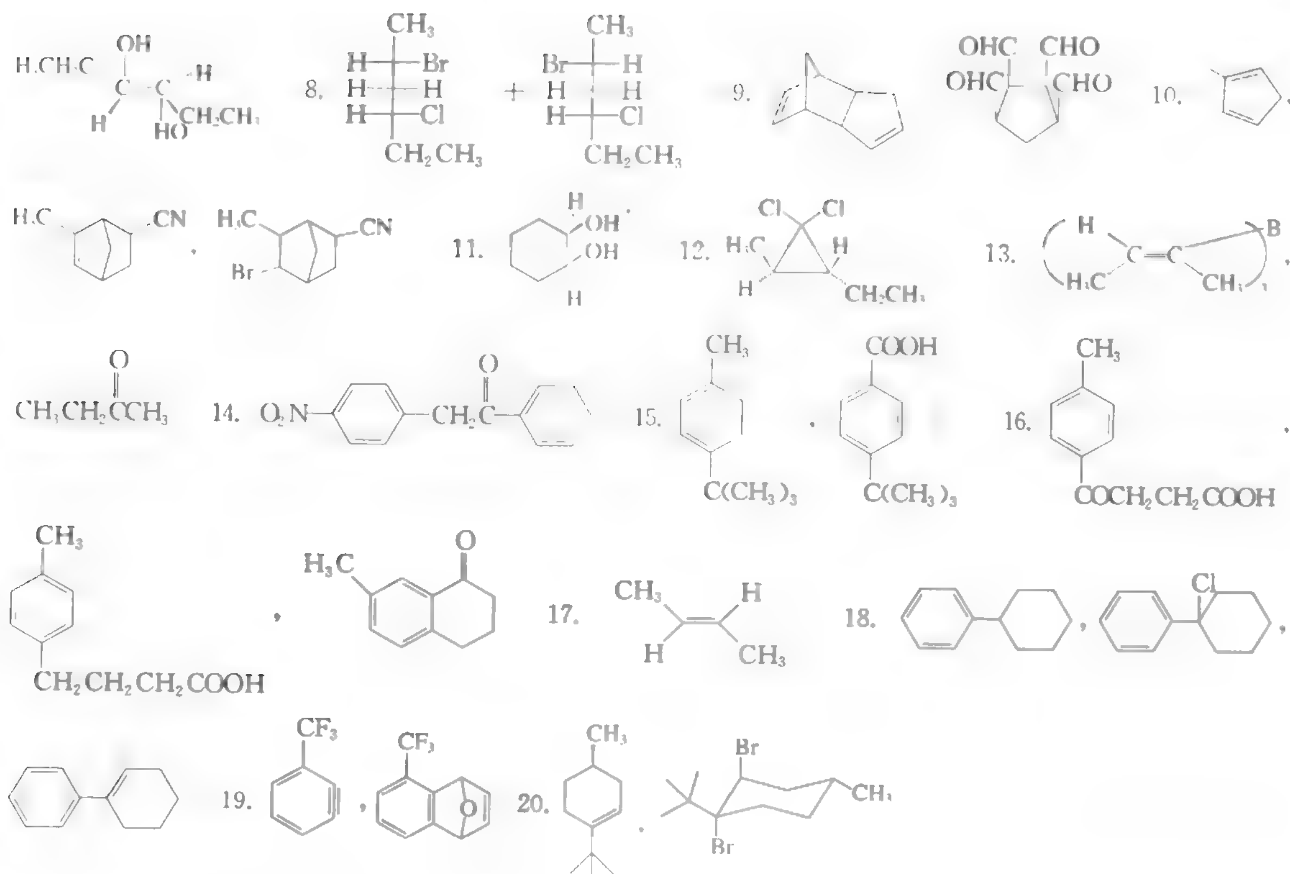
1.5.2 画出下述3-叔丁基二环[4.4.0]癸烷不同构型的相应构象式



1.5.3 完成反应式

1. $CH_3CH(OH)—CH_2Cl$ 2. (顺-2-丁烯，H₃C、CH₃、H、H)，(Br—H, H—Br)，(H—Br, Br—H) 3. (H、CH₃、C₄H₉、H 的烯烃)，(H—OH, HO—H, C₄H₉) 和 (HO—H, H—OH, C₄H₉) 4. Br、Br、Br 和 Br、Br、Br 5. (CH₃, H, H, OH) 6. hν 或过氧化物，

$H_2C=CHCH_2NH_2$，$H_2C=CHCH_2N^+(CH_3)_3I^-$ 7. (H₃CH₂C、O、H、H、CH₂CH₃) 和 (H₃CH₂C、H、H、O、CH₂CH₃)，

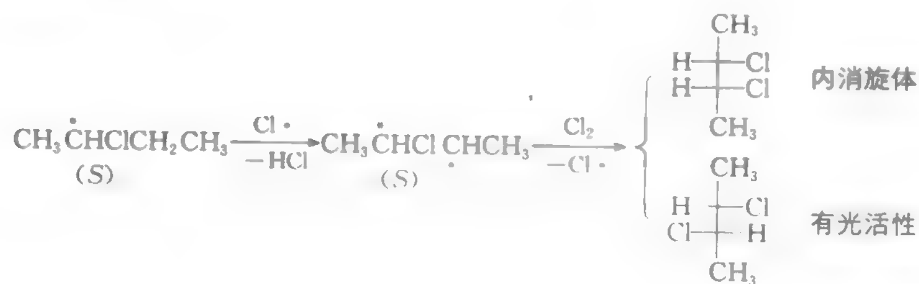


1.5.4 选择题和填空题

1. D 2. B 3. B 4. C 5. D 6. A 7. C 8. B 9. C 10. D 11. A 12. C 13. B>C>A 14. D 15. D 16. B 17. A 18. A>D>B>C 19. B>A>C>D

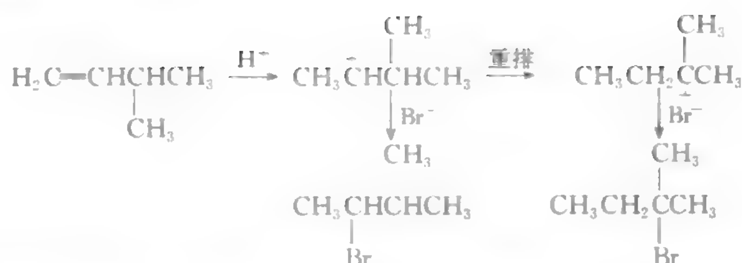
1.5.5 解释现象

1. 以 S-2-氯丁烷为例

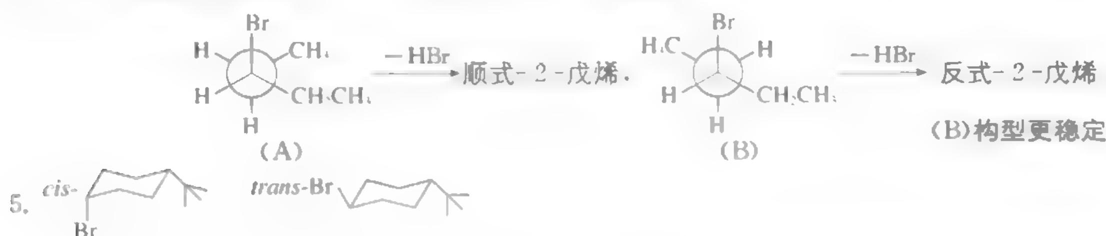


反应先生成碳自由基，较能量低。Cl·从氯原子的背面进攻碳自由基。

2. 反应发生了碳正离子重排



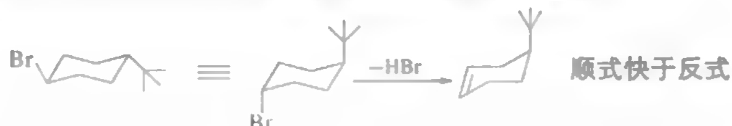
3. 甲基碳上的 p 轨道可以与苯环上的大 π 键共轭，使碳正离子、碳负离子或自由基稳定。
4. 在 3-溴戊烷中，溴原子与 β-H 应处于反式共平面消除。



5. *cis*- (Br)　　*trans*-Br

消除时，*cis*-可直接与 β-H 反式共平面消除：(Br) $\xrightarrow{-HBr}$

trans-需构型翻转，Br 与 $C(CH_3)_3$ 均处于 a 键时方能消除，所需能量较大。



1.5.6 下列反应有无错误，若有错误，请指出错误之处

1. 芳环上有强吸电子基(如硝基)，F-C 反应不发生。
2. HBr 方能进行自由基加成。
3. $ClHC{=}CHCH_2OCCH_3$ (C=O)，卤原子与双键相连时不能发生亲核取代。
4. 反应为自由基加成，是双键的反马式加成。
5. $CH_2CH_2CCl_3$ (Cl)　$\overset{+}{C}H_2CH_2CCl_3$ 较 $CH_3\overset{+}{C}HCCl_3$ 稳定。
6. $H_2C{=}CHC(CH_3){=}CH_2$，叔卤烷易消除。
7. (1,5-二硝基萘，NO_2、NO_2)，$-NO_2$ 为致钝基。
8. 与苯环相连的卤素难以发生亲核取代，最后一步应为 (苯环，CH_2OH、Br)。

1.5.7 分离鉴别题

1. A、B、C、D $\xrightarrow{Br_2/CCl_4}$ 不褪色 (A)；褪色 $\xrightarrow{KMnO_4/H^+}$ 不褪色 (B)；褪色 $\xrightarrow{Ag(NH_3)_2NO_3}$ 沉淀 (D)；无沉淀 (C)

$\xrightarrow{AgNO_3/NH_3}$ $\equiv$Ag↓，$\xrightarrow{KMnO_4/H^+}$ COOH，

$\xrightarrow{Br_2/CCl_4}$ Br, Br, $CHBr_2$，$\xrightarrow{Br_2/CCl_4}$ Br, Br，$\xrightarrow{KMnO_4/H^+}$ COOH, COOH。

2. (1) 能使 Br_2/CCl_4 褪色为 和 ，与顺丁烯二酸酐产生白色沉淀为 。混酸硝化后有黄色油状物产生，为 。

(2) 与 Br_2/CCl_4 反应为 —CH₃ 和 ，与 $KMnO_4/H^+$ 反应为 。混酸硝化后有黄色油状物产生，为 CH_3 。

(3) 加入 $AgNO_3/ROH$，立即有淡黄色沉淀，为 —CH_2Br，加热后有沉淀为 —CH_2Br，无沉淀为 CH_3— —Br。

1.5.8

$(H_3C)_2C{=}CHCH_2Cl \xrightarrow{-Cl^-} (H_3C)_2C{=}CH\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{OH^-} (H_3C)_2C{=}CHCH_2OH$

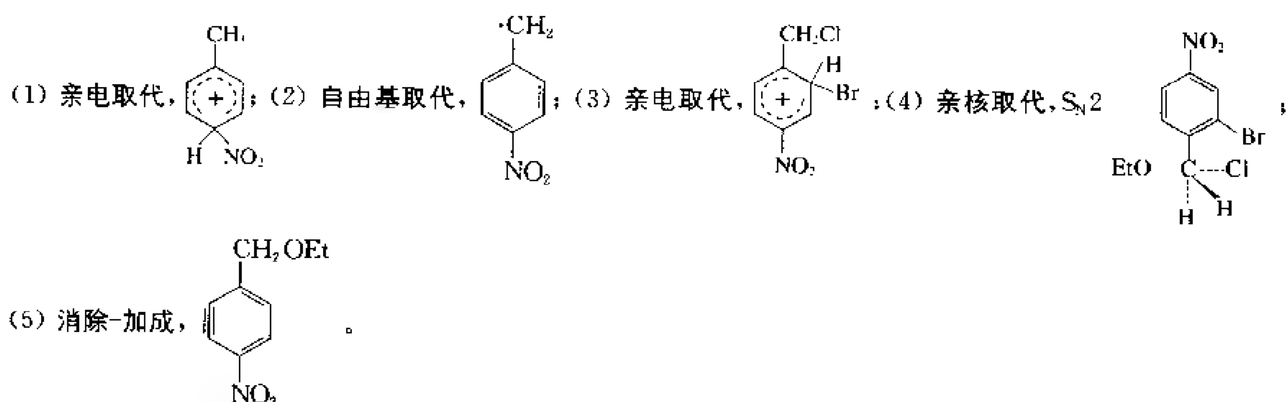
↕

$(H_3C)_2\overset{+}{C}{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl^-} (H_3C)_2C(Cl){-}CH{=}CH_2$

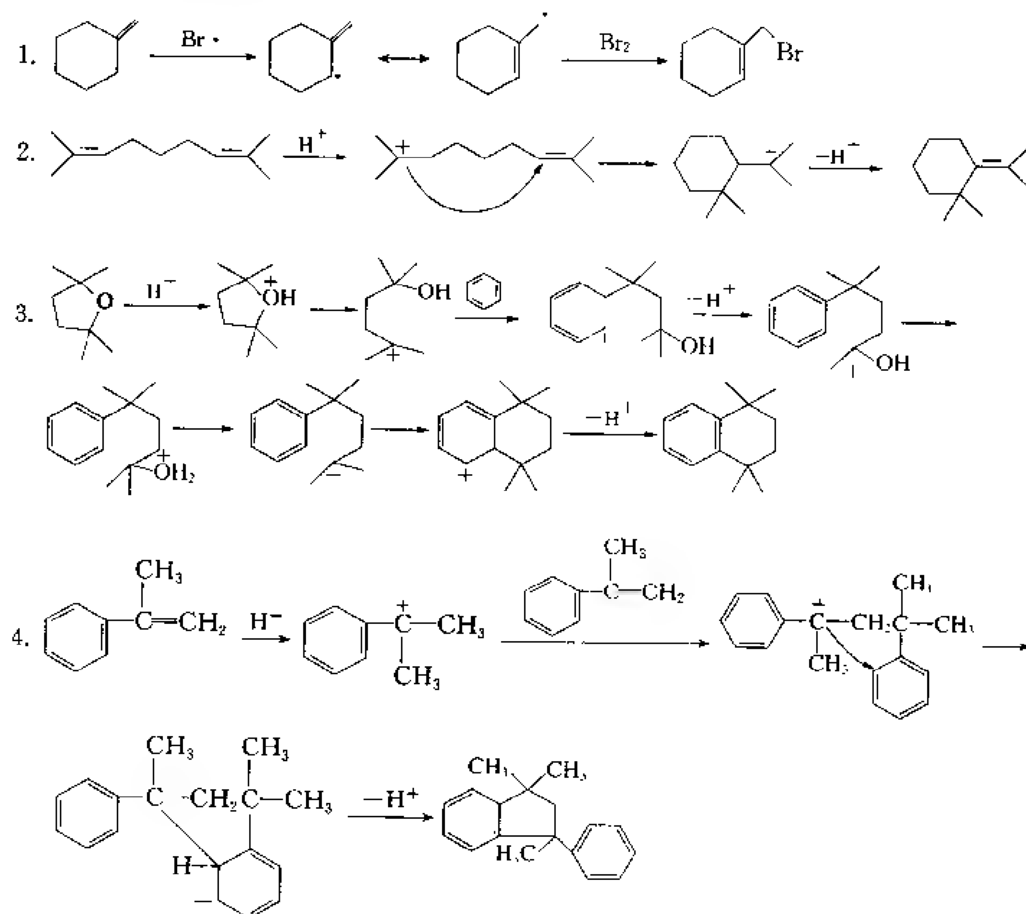
$\downarrow OH^-$

$(H_3C)_2C(OH){-}CH{=}CH_2$ （主要）

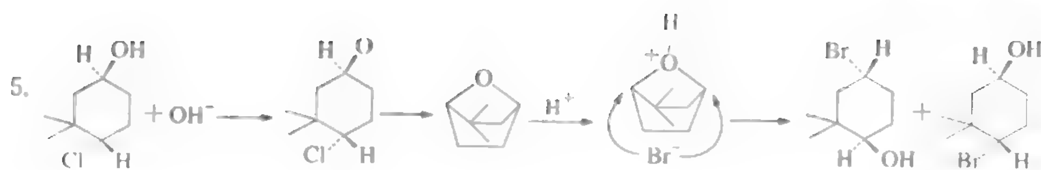
1.5.9



1.5.10 写出下列反应的机理

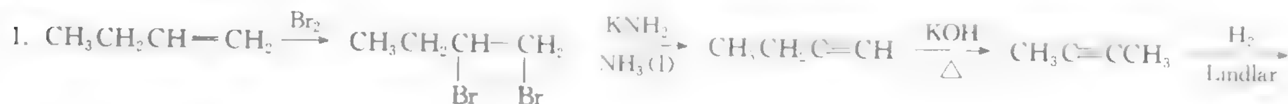


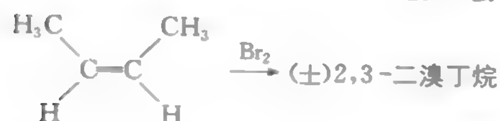
5.



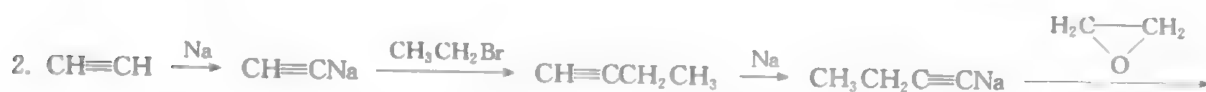
1.5.11 合成题

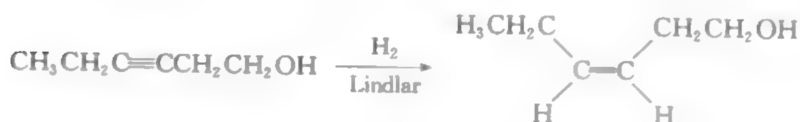
1.



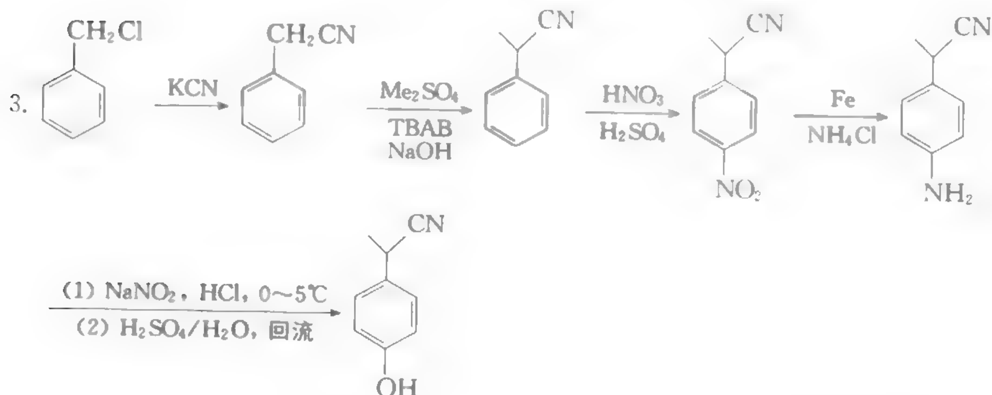


2.

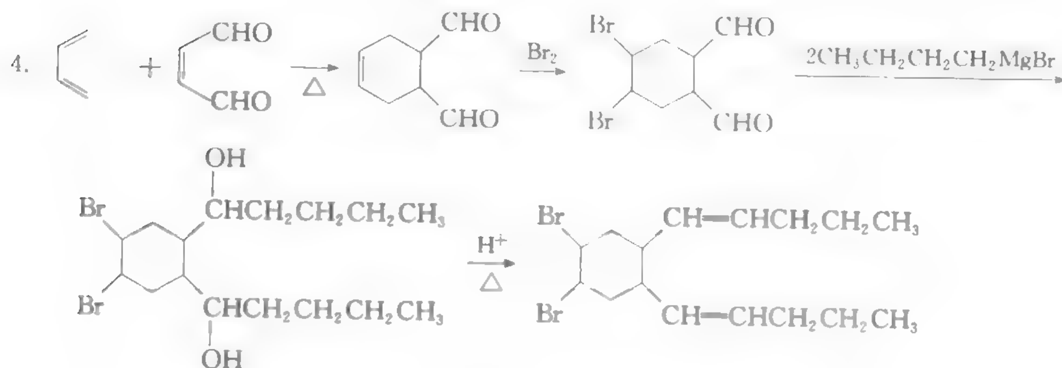




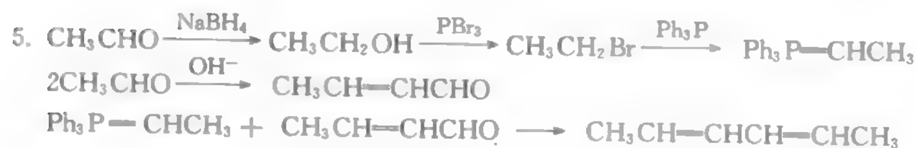
3.



4.



5.



6. 甲苯 $\xrightarrow[\text{浓}HNO_3]{\text{浓}H_2SO_4}$ 邻硝基甲苯（CH_3，NO_2） $\xrightarrow{Zn,\ NaOH}$ 2,2'-二甲基氢化偶氮苯（CH_3—C_6H_4—NHNH—C_6H_4—CH_3） $\xrightarrow[\triangle]{H^+}$ H_2N—（H_3C）C_6H_3—C_6H_3（CH_3）—NH_2

$\xrightarrow[\text{2) }CuBr,\ HBr]{\text{1) }NaNO_2,\ HBr}$ Br—（H_3C）C_6H_3—C_6H_3（CH_3）—Br

7. 苯 $\xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl}$ C_6H_5—CH_3 $\xrightarrow[h\nu]{Cl_2}$ C_6H_5—CH_2Cl $\xrightarrow[\text{干醚}]{Mg}$ $\xrightarrow[(2)\ H_3^+O]{(1)\ CH_3CHO}$ C_6H_5—CH_2CHCH_3（OH）

$\xrightarrow[NaOH]{EtOH}$ C_6H_5—CH=CHCH$_3$ $\xrightarrow[Fe]{Br_2}$ Br—C_6H_4—CH=CHCH$_3$

8. 间二甲苯 $\xrightarrow[HNO_3]{H_2SO_4}$ （NO_2） $\xrightarrow{Fe,\ HCl}$ （NH_2） $\xrightarrow[Fe]{Br_2}$ （NH_2，Br） $\xrightarrow[(2)\ H_2SO_4,\ \triangle]{(1)\ NaNO_2,\ HCl}$ （Br）

9. $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2CH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl \xrightarrow[AlCl_3]{\text{苯}}$ C_6H_5—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CH_3$

$\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ （NO_2）C_6H_4—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CH_3$ $\xrightarrow[HCl]{Hg\text{-}Zn}$ 产物

10. $2CH\equiv CH \longrightarrow H_2C{=}CHC\equiv CH \xrightarrow[\text{Lindlar}]{H_2} H_2C{=}CHCH{=}CH_2$

$CH\equiv CH \xrightarrow[NH_3]{Na} HC\equiv CNa$

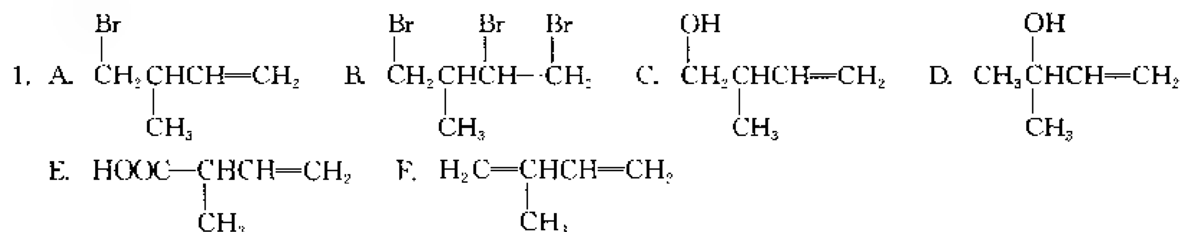
$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} \underset{Cl}{CH_2}CH{=}CH_2$

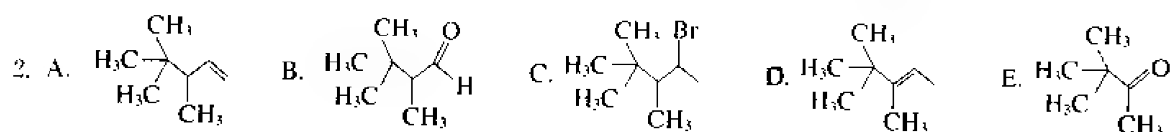
（两者） $\longrightarrow CH\equiv CCH_2CH{=}CH_2$

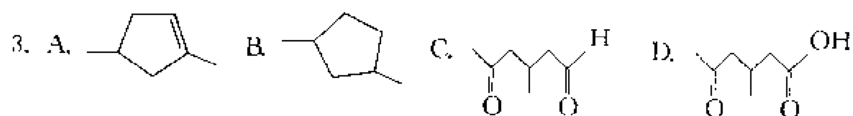
$\xrightarrow[H_2O]{HgSO_4,\ H_2SO_4} CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[\triangle]{\text{丁二烯}}$ 环己烯基—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

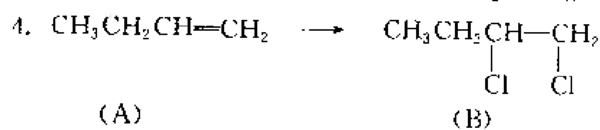
1.5.12 结构推断题

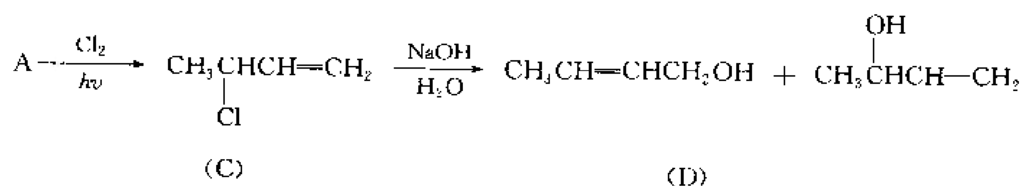
1.

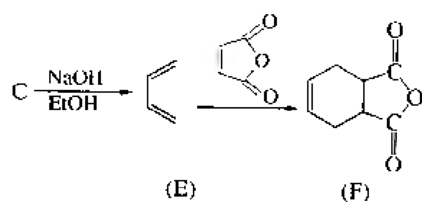












2 含氧化合物——醇、酚、醚

2.1 基本内容概述

2.1.1 醇、酚、醚的制备

2.1.1.1 醇的制备

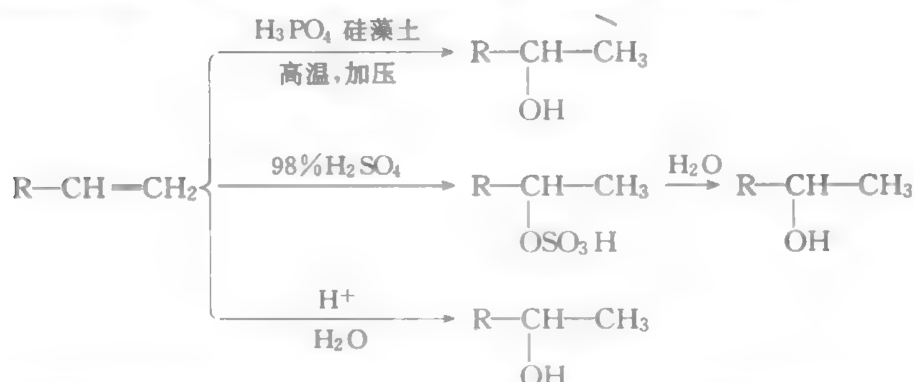
1. 由烯烃制备

(1) 烯烃的水合——亲电加成反应

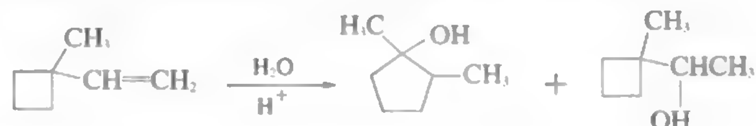
① 烯烃的直接水合法：烯烃，水蒸气在固体催化剂——磷酸-硅藻土存在下，加温加压直接水合生成醇。

② 烯烃的间接水合法：烯烃被浓硫酸吸收生成烃基硫酸氢酯，再水解得到醇。

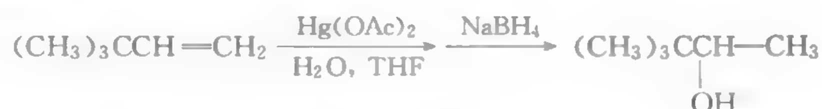
③ 烯烃的酸催化水解法：将烯烃通入到稀硫酸中，酸催化下水合成醇。



烯烃的酸催化水合反应符合马氏规则，即羟基加在氢少的双键碳原子上。在烯烃的酸催化水合过程中，有碳正离子形成，所以有些烯烃水合后主要生成碳正离子重排产物。

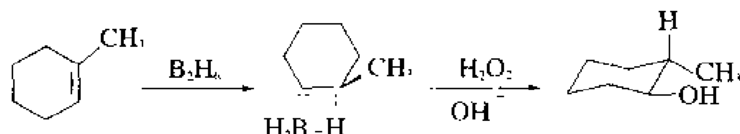


(2) 烯烃的羟汞化反应



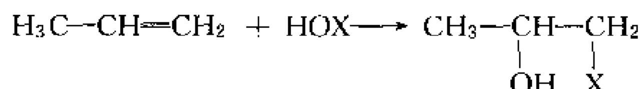
得到符合马氏加成的醇，并且不发生碳骨架的重排。

(3) 烯烃的硼氢化—氧化

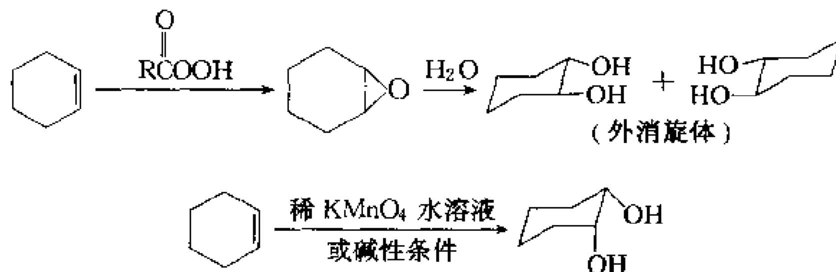


得到双键与水的反马氏加成醇，且为顺式加成。

(4) 烯烃与次卤酸加成得到β-卤代醇



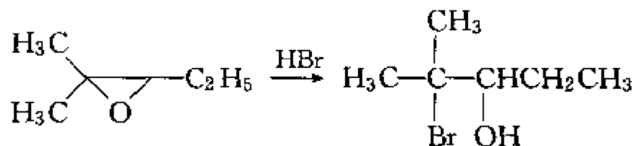
(5) 烯烃的氧化



2. 环氧化合物的开环反应

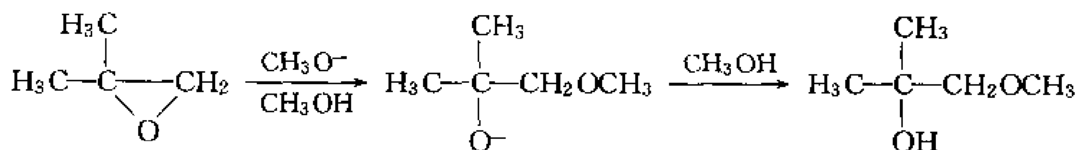
环氧乙烷、环氧丙烷等1,2-环氧化合物在酸或碱催化下易与水、醇、氢卤酸、氢氰酸、氨、胺、有机金属试剂等化合物发生反式开环反应，生成多种醇类化合物。

(1) 环氧化合物的酸催化开环反应



亲核试剂进攻取代基多的环碳原子。

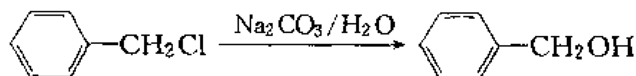
(2) 环氧化合物的碱催化开环反应



亲核试剂进攻取代基少的环碳原子。

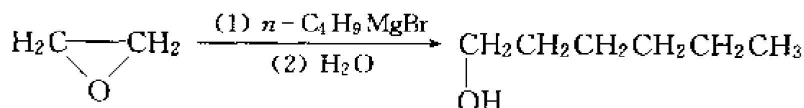
3. 卤代烃水解

有实用意义的制醇法：由苄基和烯丙基卤代烃水解制醇，产率较高并且副产物较少。

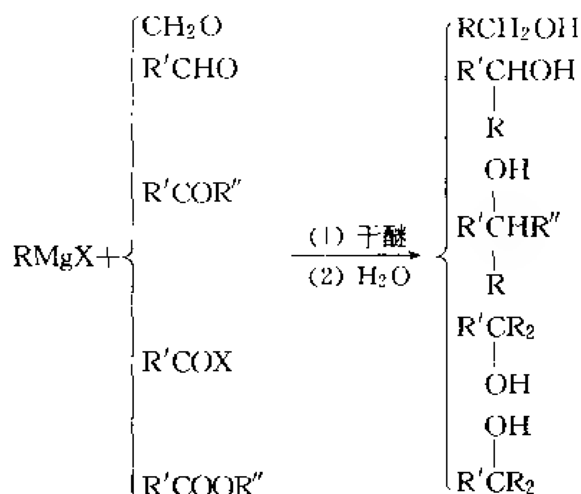


4. 有机金属试剂与环氧乙烷、醛、酮、酯的反应

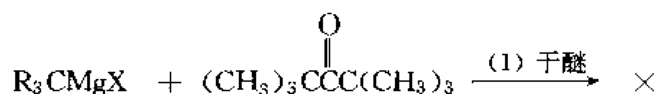
(1) 与环氧乙烷反应制备增两个碳的伯醇。



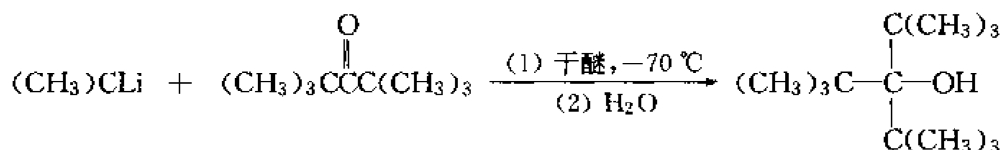
(2) 与甲醛反应制备增一个碳的伯醇;与醛反应制备仲醇;与酮、酰卤、酯反应制备叔醇。



格氏试剂不易与二叔丁基酮等位阻较大的化合物反应

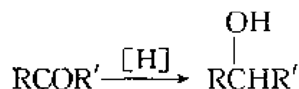


可用活性高的叔丁基锂与二叔丁基酮反应制备叔醇。*

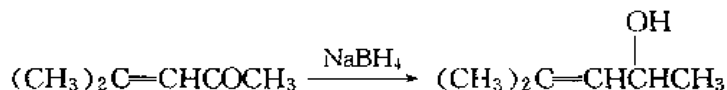


5. 由羰基化合物还原

(1) 通过催化加氢、金属钠-醇、金属氢化物(如氢化锂铝、硼氢化钠等)还原的方法可制备醇。



$NaBH_4$：只能还原羰基,并能保留分子中的共轭双键。

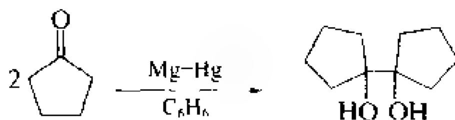


$LiAlH_4$：还原活性比硼氢化钠强。除能将醛酮还原成醇,亦能将羧酸、羧酸酯、酰卤还原成伯醇,并能保留分子中的孤立双键。

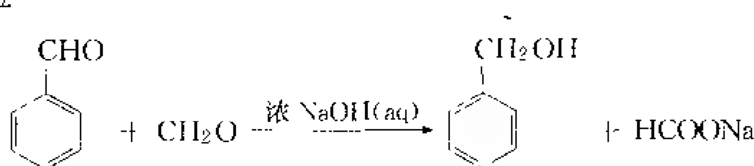


(2) 活泼金属 K、Na、Mg 和醛作用可将醛还原成伯醇;与酮反应*,酮则发生双分子偶联反应生成邻二醇。

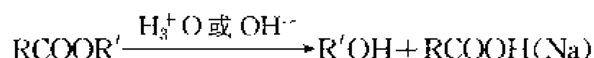




6. 醛的歧化反应

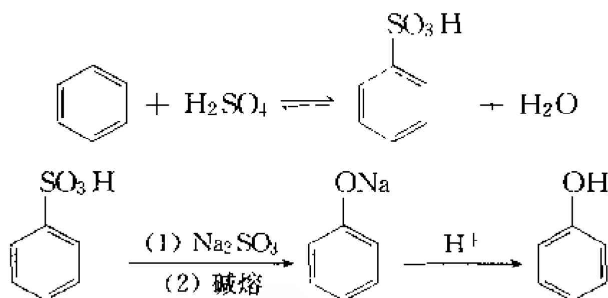


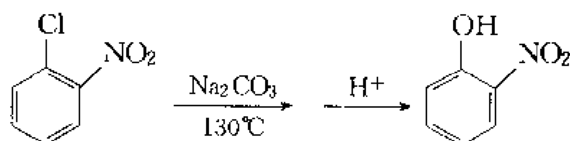
7. 羧酸酯的水解



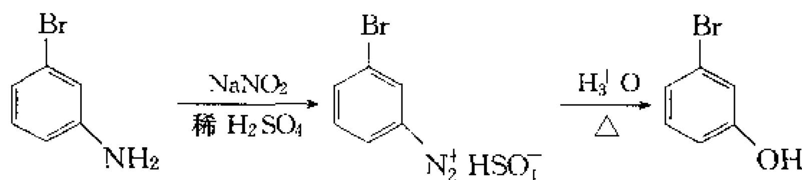
2.1.1.2 酚的制备

1. 从芳磺酸制备(适用于芳环上有供电子基—CH_3 的芳烃)

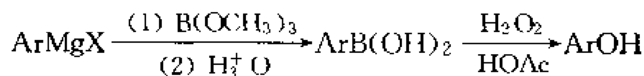




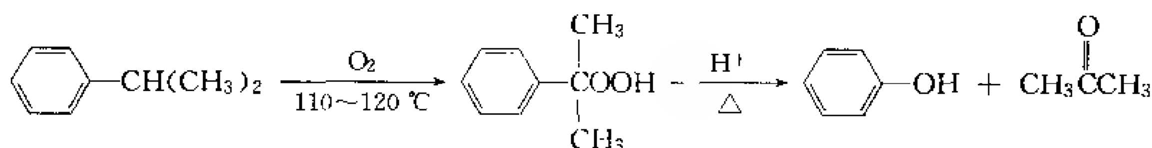
2. 从芳卤衍生物制备(适用于环上有吸电子基的芳卤烃)



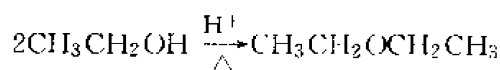
3. 重氮盐水解



4. 格氏试剂-硼酸酯法



5. 芳烃的氧化

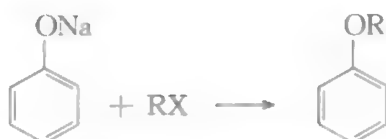


2.1.1.3 醚的制备

1. 醇分子间脱水 反应常在酸性催化剂存在下经加热而得到醚,主要用于制备单醚。

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow[\triangle]{H^+} CH_3CH_2OCH_2CH_3$$

2. Williamson 反应制备混醚　卤代烃、硫酸酯、磺酸酯与醇钠、酚钠反应是制备混醚的常用方法。



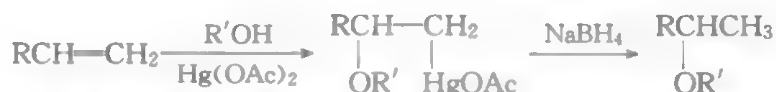
注：卤代烃的β位有芳基时，易发生消除反应，不能用于本法。

3. 烯烃的环氧化　烯烃在过氧酸的作用下制备环氧化合物。





4. 烯烃的烷氧汞化-去汞反应*



此反应不生成碳正离子中间体，所以不会发生重排、消除等副反应，比 Williamson 合成法用途更广。

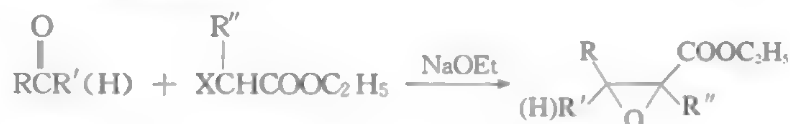
5. 醇对炔烃的加成



6. 醇、酚与重氮甲烷的反应



7. 羰基化合物与α-卤代酸酯缩合

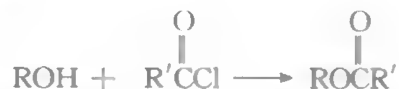


2.1.2　醇、酚、醚的反应

2.1.2.1　醇的反应

1. 醇有弱酸性，能与钠、钾、镁等活性金属反应，生成醇金属。反应活性：甲醇＞伯醇＞仲醇＞叔醇。

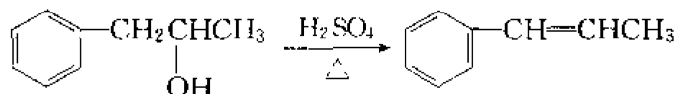
2. 醇与酸酐、酰卤反应生成酯



3. 醇转变成卤代烃

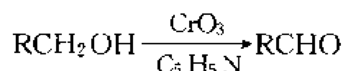


4. 醇与强酸一起加热脱水生成烯烃

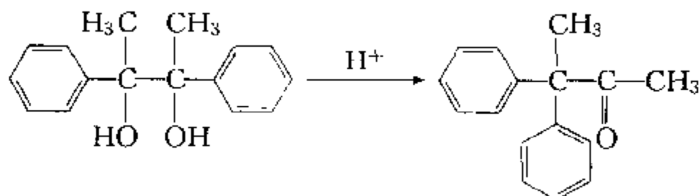


醇分子中如有两种以上的β-H时，脱水时生成多种烯烃混合物。主要产物为：双键碳原子上烷基较多的烯烃。E1反应有碳正中间体生成，所以脱水反应中常伴有重排的发生。

5. 伯醇、仲醇氧化成醛、酮



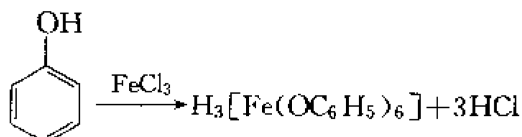
6. 片呐醇重排



2.1.2.2 酚的反应

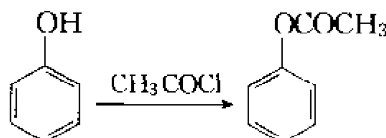
1. 颜色反应

酚与三氯化铁水溶液作用能生成有色配离子，这是烯醇式结构特有的颜色反应。

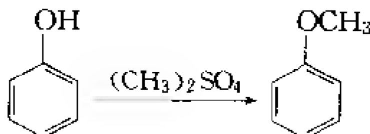


2. 与酰卤、酸酐作用生成酯

酚需在碱性催化下与酰卤或酸酐反应成酯。

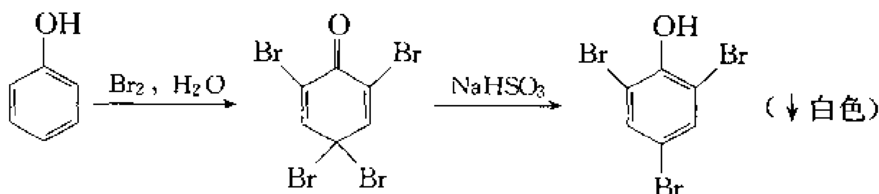


3. 与甲基化试剂(如$(CH_3)_2SO_4$，CH_2N_2/醚等)反应生成醚



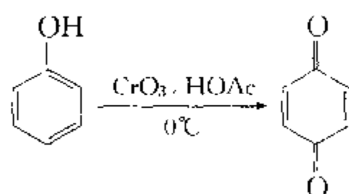
4. 亲电取代反应

酚羟基是强的活化基团，苯酚环上的亲电取代反应比苯容易进行，反应速度快，卤化、硝化、磺化时得邻对位产物，且易得多元取代物。

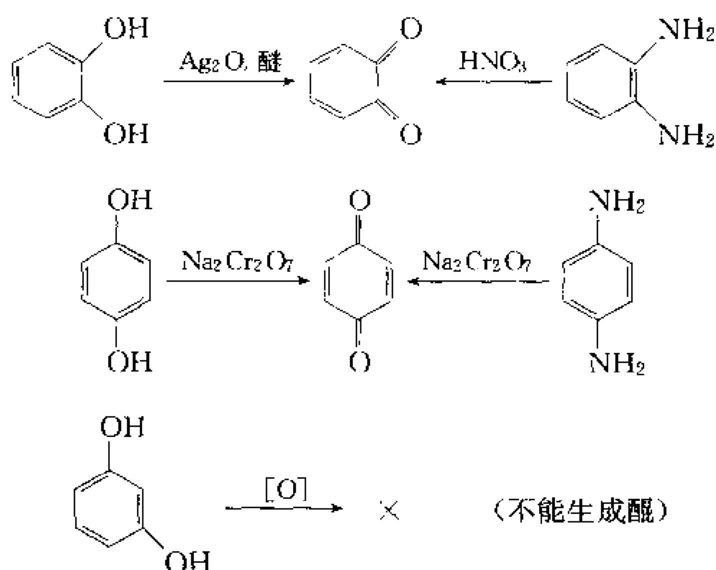


5. 氧化反应

(1) 苯酚被铬酸氧化生成黄色的对苯醌

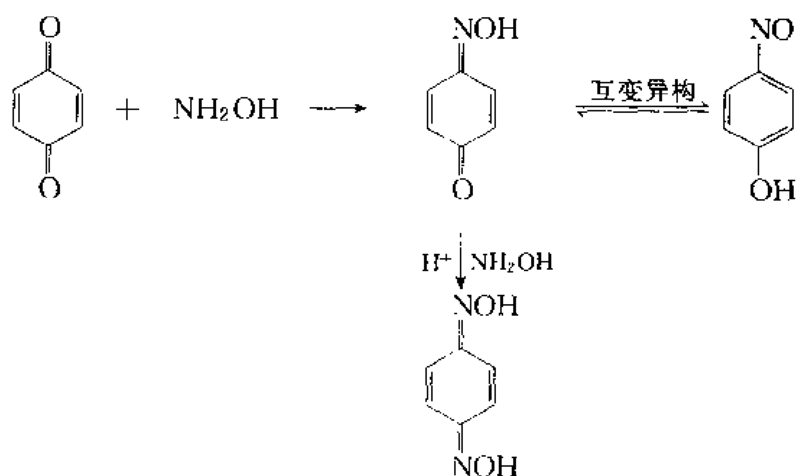


(2) 邻二酚的氧化

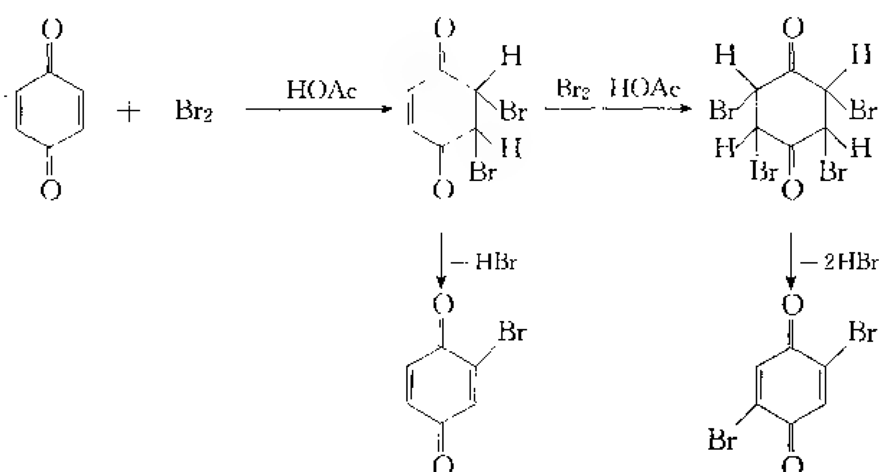


(3) 是一个环烯酮,相当于 α,β-不饱和酮,能发生加成反应、还原反应。

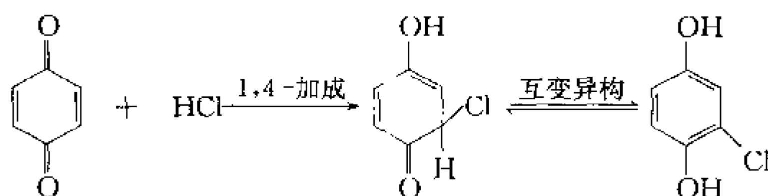
① 羰基酮的亲核加成反应



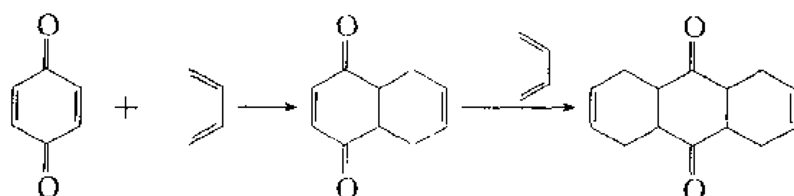
② 碳碳双键的亲电加成反应



③ 对苯醌的 1,4-加成反应



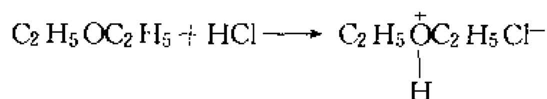
④ 与双烯体的环加成反应



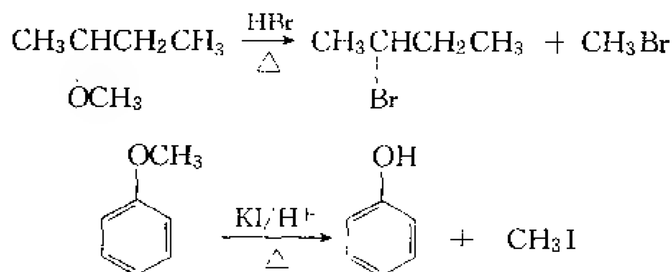
2.1.2.3 醚的反应

1. 生成佯盐

醚的氧原子上有孤对电子，能接受强酸中的质子生成佯盐。常用此法来分离烷烃和醚的混合物。

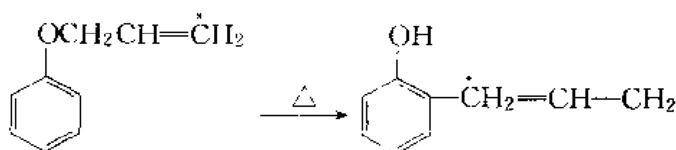


2. 醚链断裂　被 HBr 或 HI 裂解。



3. 过氧化反应　烷基醚在空气中放置慢慢生成过氧化物，过氧化物不稳定，受热易发生爆炸。

4. 克莱森重排　烯丙基乙烯基醚或丙烯基芳基醚受热重排。



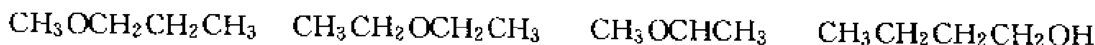
5. 环氧化合物的开环(见 2.1.1.1)

2.2 历年考研试题精选

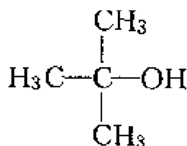
2.2.1 命名或写出结构式

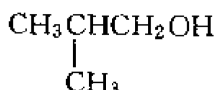
有机化合物之所以数量庞大，异构现象功不可没。分子式相同，分子构造不同的化合物叫做构造异构。

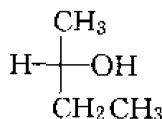
分子式、分子构造均相同，只是分子中原子在空间的排列方式不同而产生的异构体叫做立体异构。如分子式 $C_4H_{10}O$ 能写出 8 种同分异构体。 （南开大学 2003 年试题）

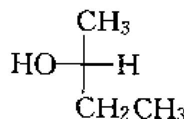


(1) (2) (3) (4)







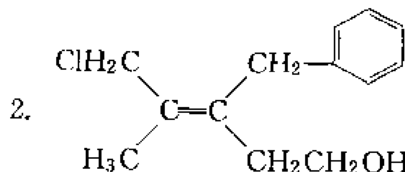


(5) (6) (7) (8)

[解答] (1)、(2)、(3)与(4)、(5)、(6)、(7)、(8)官能团不同而形成异构。(1)、(2)、(3)是醚，(4)、(5)、(6)、(7)、(8)是醇，称为官能团异构，(1)与(2)官能团位置不同而形成的异构称为位置异构。(4)与(5)和(6)碳链的骨架不同而形成的异构称为碳架异构。(7)与(8)互为镜像关系，称对映体。

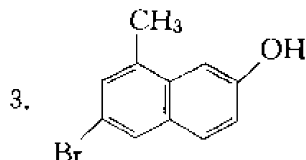
1. 写出反-2-甲基环己基甲醇的优势构象。 （上海交通大学 2003 年试题）

[解答] CH_3 CH_2OH。环己烷的稳定构象为椅式，所以先写出椅式构象 ，先将大基团—CH_2OH 写在 e 键，再根据题意写出相邻 e 键上的—CH_3。

2. 

（浙江工业大学 1999 年试题）

[解答] *E*-4-甲基-3-苄基-5-氯-3-戊烯-1-醇。首先分析其构造，确立母体及取代基位次：4-甲基-3-苄基-5-氯-3-戊烯醇，然后根据双键上的 *Z*-*E* 构型分析其为 *E* 型。

3. 

（中国石油大学 2002 年试题）

［解答］ 8-甲基-6-溴-2-萘酚，（结构式）。当萘环上有多取代时，按照取代基的排列次序先确立母体。羟基直接连在萘环上的化合物称为萘酚。

4. $H_2C—CH—CH_2$（Cl 连于 C3；C1、C2 间以 O 成环） （华东理工大学 2004 年试题）

［解答］ 3-氯-1,2-环氧丁烷。

5. 写出(2*R*,3*S*)-2,3-丁二醇的最稳定的构象式，用 Newman 投影式表述。

（大连理工大学 2004 年试题）

［解答］ 可先写出 Fisher 投影式：

（Fisher 投影式 = Newman 投影式 = Newman 投影式） 邻位交叉式

根据该化合物构造式，随 C3-C2 单键的转动，可有无数多个构象，即无穷多个 Newman 投影式，其中能量最低最稳定的构象为邻位交叉式，因为这种构象分子内有氢键形成。

（Newman 投影式，O—H⋯O 氢键） 为最稳定构象式

根据化合物的构型式或构象式进行命名和根据化合物的名称写出构型式或构象式。解答这类习题时，一般先命名其构造，然后再加上正确的前缀指明其构型。

在工科类大学的考题中常出现上述五种类型的命名及写出结构式。由于羟基的存在，尤其是多羟基化合物，其分子内可能有氢键存在，所以在确定其最稳定构象时一定要考虑氢键存在对分子稳定性的影响。

2.2.2 完成反应式

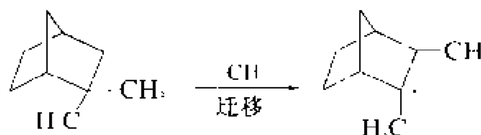
解答这类习题可从以下几个方面入手：① 有机化合物结构和性质的关系；② 反应条件对反应的影响；③ 分子中基团间的相互影响；④ 反应机理与完成反应式；⑤ 有关立体化学方面的问题。

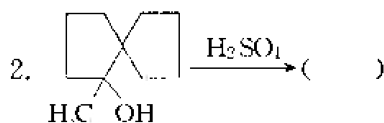
在近几年各院校研究生招生考题中，凡涉及醇、酚、醚等内容，重点总是放在重排反应立体化学上。

1. （反应物）$\xrightarrow[170\ ^\circ C]{KHSO_3}$ (A) $\xrightarrow[(2)\ Zn,\ H_2O]{(1)\ O_3}$ (B) （兰州大学 2001 年试题）

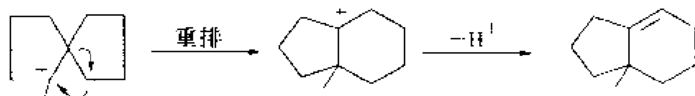
［解答］ A. （结构式），B. （结构式）。第一步为 E1 反应历程，反应过程中发生碳正离子重排，生

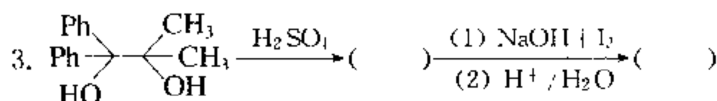
成较为稳定的消除产物。



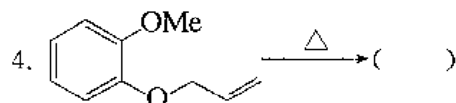
2.  （南开大学 2002 年试题）

[解答] 。碳正离子重排，发生扩环反应，得到更为稳定的消除产物，而不是以 CH_3 为主。



3.  （兰州大学 2005 年试题）

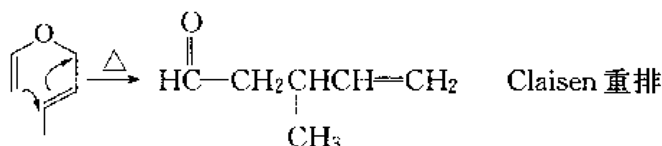
[解答] Ph, Ph, H_3C, O, CH_3，Ph, Ph, H_3C, O, OH 。片呐醇重排，甲基发生迁移；得到的甲基酮发生碘仿反应。

4.  （复旦大学 2005 年试题）

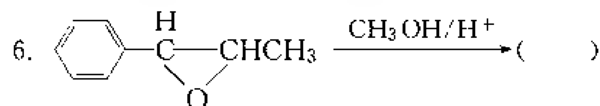
[解答] OMe, OH 。Claisen 重排。

5. 烯丙基乙烯醚受热重排，同属于 Claisen 重排反应（重排后，生成的是羰基化合物）。

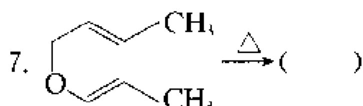
 （四川大学 2002 年试题）



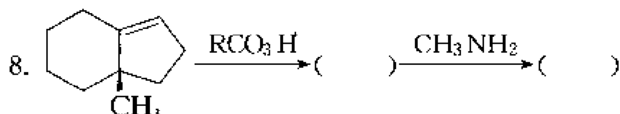
上述五题所涉及的分子重排在近几年的研究生试题中经常出现，尤其是综合性大学的主打题型。工科院校亦有向此发展之趋势。

6.  （大连理工大学 2005 年试题）

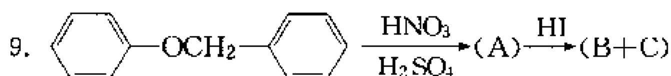
[解答] OCH_3, CH_3, OH 。环氧在酸性条件下开环，形成稳定的碳正离子中间体 CH_3, OH 。

7. 
$\xrightarrow{\triangle}$ (   )　　（复旦大学 2006 年试题）

[解答] 。烯丙基乙烯基醚重排形成烯醇，再异构化形成醛。

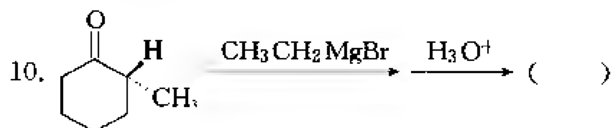
8. 
　　（中山大学 2006 年试题）

[解答] 。过氧酸从位阻小的一侧进攻，得到环氧化合物。CH_3NH_2 反式亲核进攻。

9. 

[解答] A. O_2N—⟨苯环⟩—OCH_2—⟨苯环⟩　B+C：

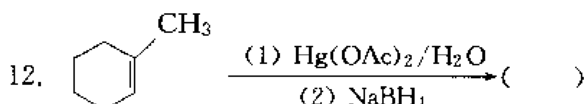
不同基团对苯环上的电子效应，将影响产物的结构；烷氧基、亚甲基属一类定位基，但烷氧基对苯环的供电性以 p-π 共轭效应为主，远大于亚甲基的供电性诱导效应，因此活化苯环，使在苯环上发生亲电取代反应的速度更快、更易进行。第一步硝化反应主要发生在与烷氧基直接相连的苯环上。烷氧原子上的孤对电子与苯环的 π 电子可以发生 p-π 共轭效应，C—O 键具有部分双键性质，第二步反应断裂位置在烷氧键处。

10. 
　　（兰州大学 2002 年试题）

[解答] 。格氏试剂选择从位阻小的一端进攻羰基碳，得到单一构型的产物。

11. 
　　（四川大学 2002 年试题）

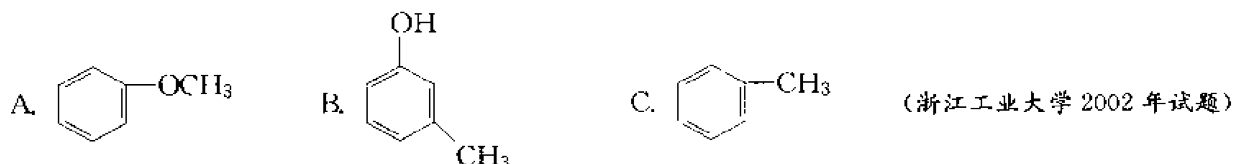
[解答] ，CH_3Br（ Br 不是主产物）。这是 S_N1 反应，由于有碳正中间体生成，反应过程中发生了碳正离子重排。重排总是朝着能量较低的叔碳正离子方向进行，所以主要是重排产物 。

12. 
　　（复旦大学 2005 年试题）

[解答] CH_3 OH 。烯烃的羟汞化反应，得到符合马氏加成的醇。

2.2.3 选择题和填空题

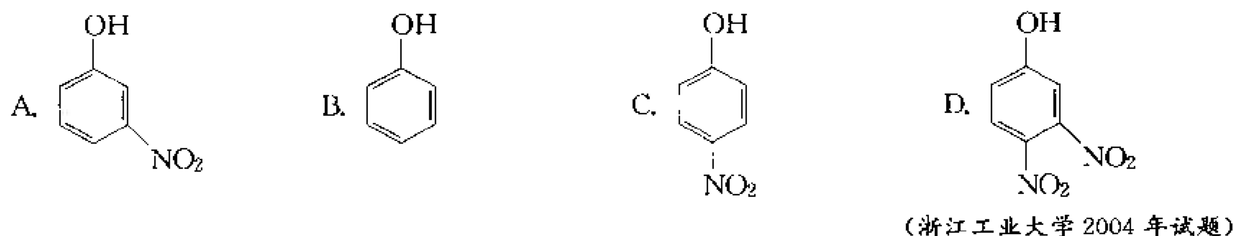
1. 下列化合物沸点最高的是(　　)。



（浙江工业大学 2002 年试题）

[解答] B>A>C。同系列中的有机化合物沸点受相对分子质量、分子间作用力包括偶极间吸引力以及氢键影响。分子中羟基的数目和相对位置的不同，形成分子间氢键的多少和难易也不同；氢键越多，沸点越高。

2. 比较下列化合物酸性大小(　　)。



（浙江工业大学 2004 年试题）

[解答] D>C>A>B。苯酚具有弱酸性，当苯酚邻对位上有强吸电子基—NO_2 时，由于硝基的吸电子共轭效应，酚羟基的氢更易解离，其酸性最强；吸电子基越多，酸性越强。当—NO_2 在间位时，只有吸电子诱导效应。所以 A 的酸性弱于 C。

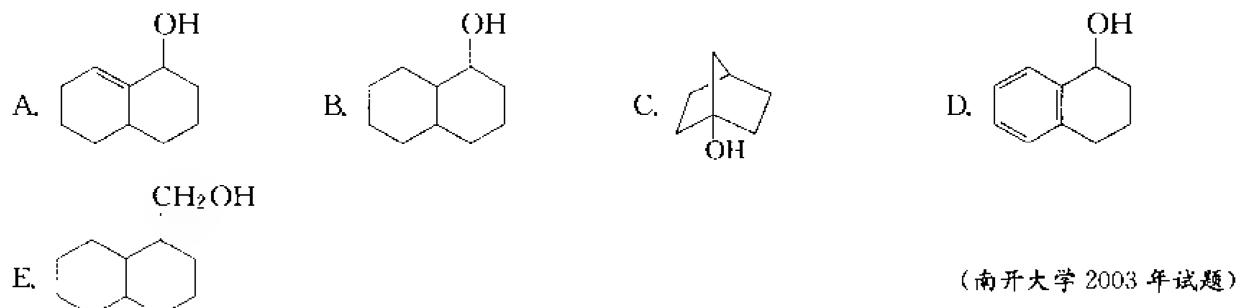
3. 下列离子与 $BrCH_3$ 进行 S_N2 反应活性顺序是(　　)。



A. $C_2H_5O^-$　　B. OH^-　　C. $C_6H_5O^-$　　D. CH_3COO^-

[解答] A>B>C>D。S_N2 亲核取代活性取决于进攻试剂亲核性大小及亲核试剂空间位阻两个因素。$C_2H_5O^-$ 中 C_2H_5—是供电子基，使氧原子上电子云密度增大，亲核性增强。$C_6H_5O^-$ 上氧的一对电子与苯环发生 p-π 共轭，使得氧上的负电性分散，亲核性下降。多数亲核试剂的亲核性大小也可从其碱性强弱判断，碱性愈强，亲核性愈强。

4. 按下列醇在硫酸存在下脱水活性从大到小排序。



E. CH_2OH

（南开大学 2003 年试题）

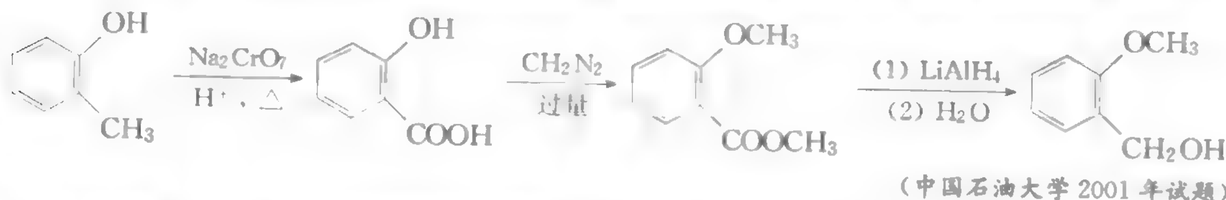
[解答] D>A>B>E>C。醇在硫酸作用下脱水反应，属于 E1 历程，反应速度快慢由中间体碳正离子稳定性决定。碳正离子愈稳定，决定反应速度的第一步就容易进行。



桥头碳正离子不能满足 sp^2 平面结构，存在较大的扭转张力，最不稳定。

2.2.4 简答题

1. 一个学生试图从邻甲基苯酚按下面路线合成邻甲氧基苯甲醇，但几乎没有收率，这条路线错在哪里？

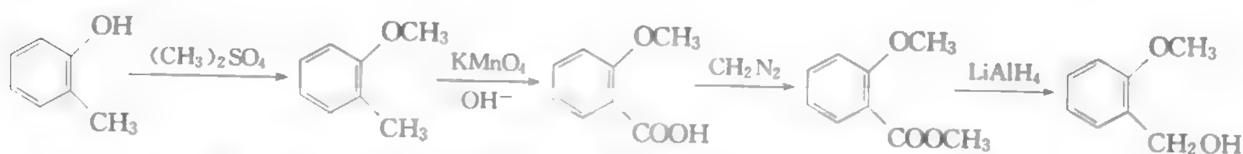


（中国石油大学 2001 年试题）

［解答］ 错误在第一步。由于酚在强氧化剂作用下也非常容易被氧化，并且芳环上的甲基也易被除去，剧烈氧化后还可使苯环开裂。

将反应路线稍加改进，即可得预计产物。先用 Williamson 反应制成醚，保护酚羟基，因为醚键对氧化剂、还原剂、碱有特殊的稳定性。

改进方法：



回答此题的关键在于知晓官能团的不同特性。必须考虑到试剂对不同官能团的影响。官能团的保护在合成中的应用非常普遍。

2. 解释下列现象：酚中的 C—O 键长比醇中的 C—O 键长短。（华东理工大学 2004 年试题）

［解答］ 酚中的氧原子直接连在 sp^2 杂化 C 上，氧的杂化状态也为 sp^2 杂化，为平面结构，因此氧上的孤对电子就能与苯环 π 电子发生 p-π 共轭效应，使 C—O 键具有部分双键特性。另外 sp^2 杂化的氧 s 电子云成分比 sp^3 要高，所以 sp^2 电子云距原子核更近。而醇中的 C—O 键的形成是由 C—sp^3 杂化轨道与 O—sp^3 杂化轨道头对头重叠而成，所以形成 σ 单键键长比 C_{sp^2}—O_{sp^2} 键长要长些。

此题关键是氧原子与不同杂化碳成键时氧的杂化状态不同，由此引起不同的电子效应，使得分子中化学键的性质亦有所不同。结构决定化合物的性质，弄清化合物结构能帮助了解化合物的性质。

2.2.5 分离与鉴别题

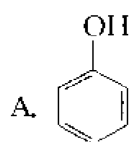
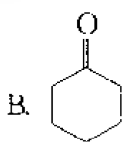
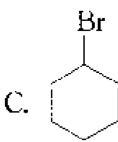
对一组化合物进行鉴别时，常常利用化合物的结构特征和官能团特征，利用物质的个性和共性来进行鉴别。

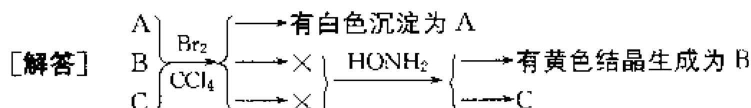
用化学方法进行鉴别时，对用作鉴别的化学反应有两个基本要求：一是反应的操作要简单，无苛刻的反应条件，常常在试管中即可进行试验；二是反应的现象要明显，如颜色、性状（产生气体、分层、混浊等）、温度变化，凭观察就能得出结论。

在解题过程中要仔细分析需要鉴别的几个化合物之间在结构上的差异，再决定使用何种反应，所

以正确写出各化合物的结构式是非常重要的。

1. 用化学方法区别下列三个化合物。

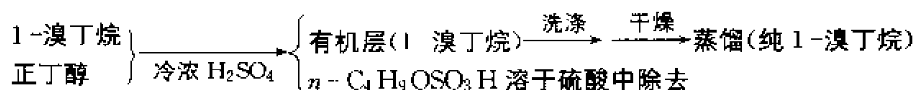
A.  的水溶液　B. 　C. 　（华南理工大学 2004 年试题）

［解答］ 

用图解式解答此题简明易辨。利用官能团特性差异进行鉴定。上述两个特性反应都易操作并现象明显。

2. 1-溴丁烷中含有少量正丁醇。（江南大学 2003 年试题）

［解答］ 在此混合物中加入冷浓 H_2SO_4



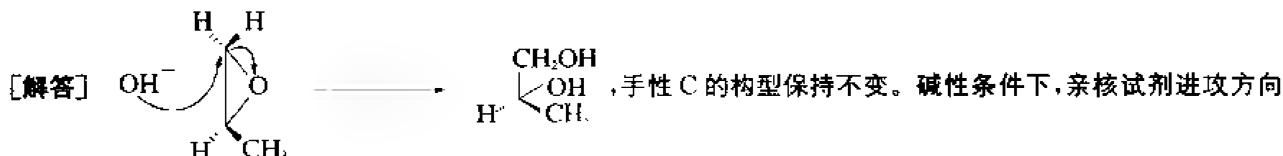
2.2.6 机理题

反应机理即由反应物转变成产物的合理途径。有机反应机理是根据大量实验事实作出的理论推断，解答反应机理必须正确判断此反应中共价键的断裂方式——均裂或异裂，反应物的活性中间体是自由基、碳正离子或碳负离子。

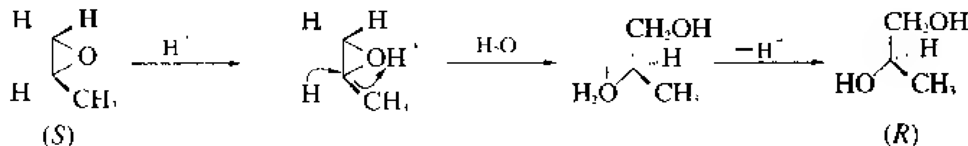
共价键均裂生成自由基，一般在高温或紫外线照射下，气相或非极性溶剂中进行，属自由基型反应。在极性溶剂中，异裂则是优先的分裂过程。中间体的形成、稳定性、立体化学等是确定反应机理的核心。

1. 为什么说活性的环氧丙烷在酸或碱性条件下生成的丙二醇有相反的旋光活性？

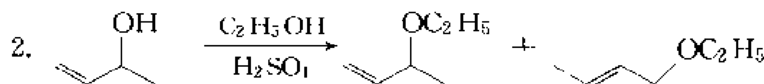
（四川大学 2004 年试题）

［解答］ 

，手性 C 的构型保持不变。碱性条件下，亲核试剂进攻方向总是选择空间位阻小的一端，手性 C 上的四个键未发生断键反应。

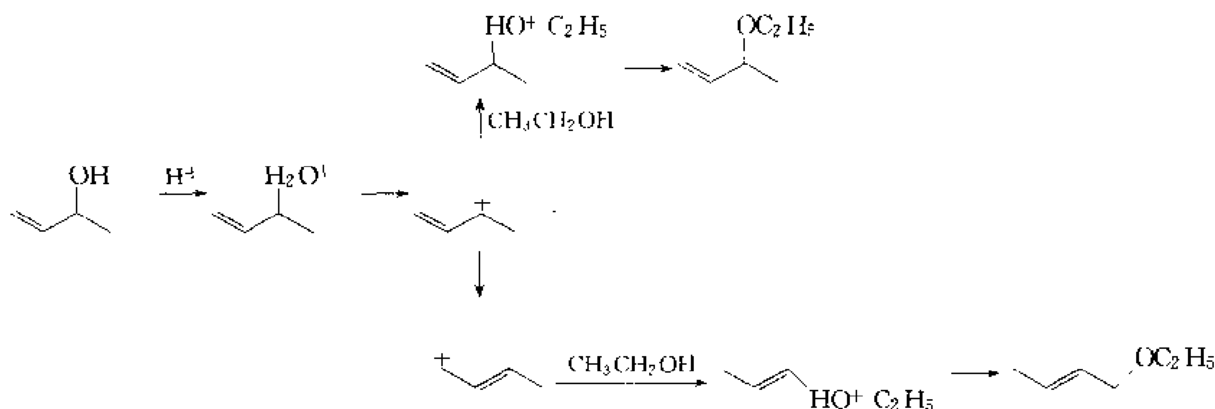


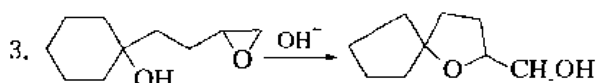
酸性条件下，H_2O 从背面进攻，手性 C 构型发生了翻转。

2. 

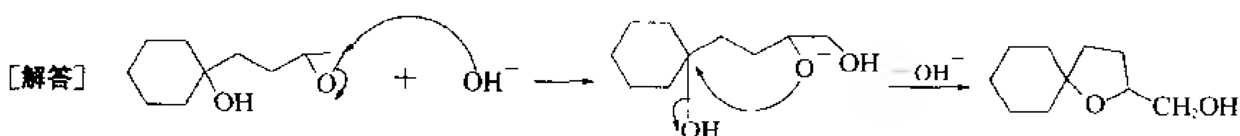
（四川大学 2006 年试题）

[解答]

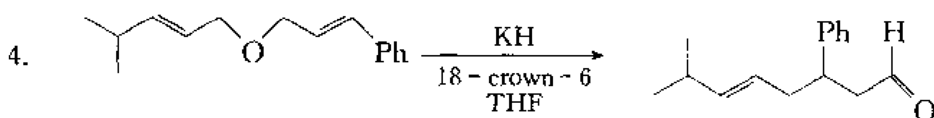


3. 

（四川大学 2003 年试题）

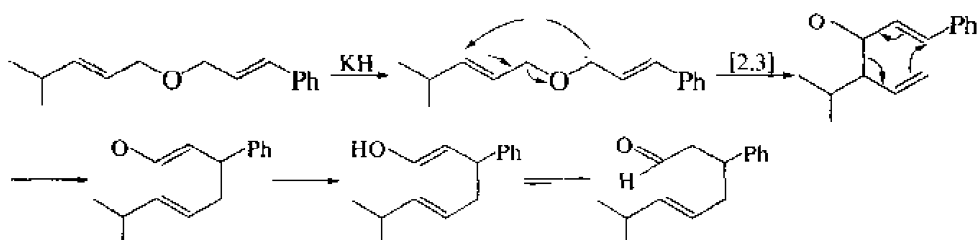
[解答] 

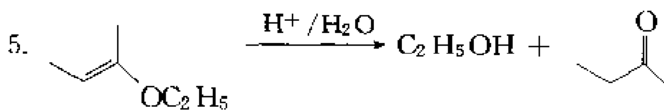
此反应包括两次亲核取代的过程。首先环氧乙烷的碱性开环是 S_N2 历程，接着氧负离子作为强亲核试剂进行分子内 S_N2 反应，闭环得到稳定的五节环结构。

4. 

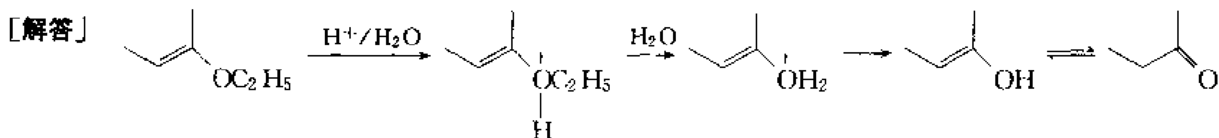
（复旦大学 2006 年试题）

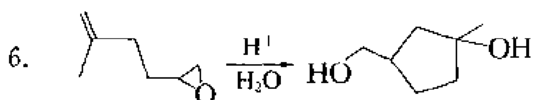
[解答]



5. 

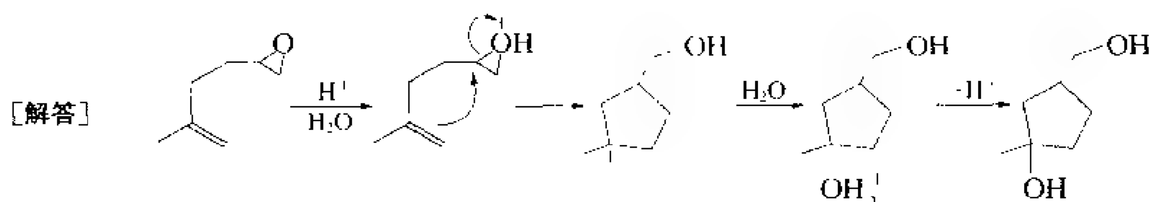
（四川大学 2006 年试题）

[解答] 

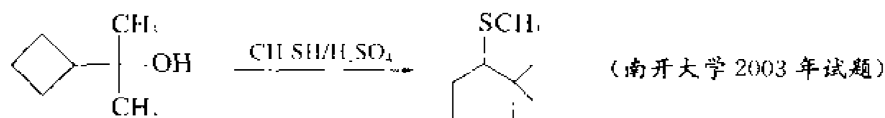
6. 

（复旦大学 2006 年试题）

［解答］

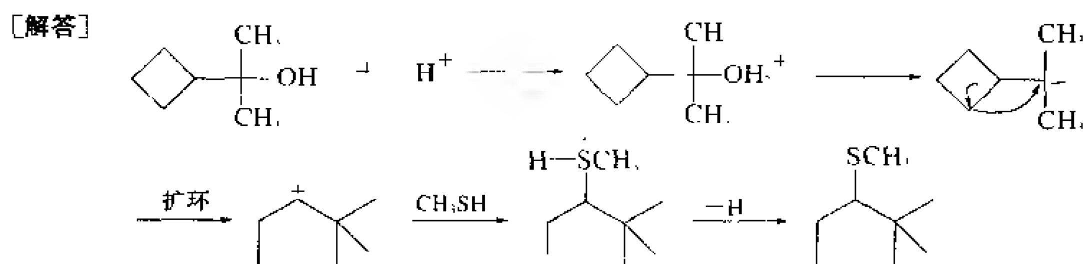


7. 用反应历程解释下面的反应事实。



（南开大学 2003 年试题）

［解答］



醇在 H^+ 催化下羟基质子化变成更易离去的 H_2O，生成活性中间体——碳正离子，由于离子中有不稳定的四节环，所以碳正离子发生扩环重排成稳定的五节环结构。

2.2.7 合成题

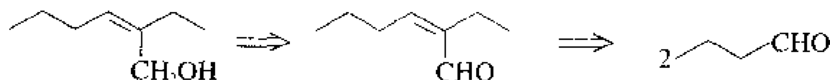
合成有机化合物时，一般遵循如下三条规则：① 合成路线应尽可能的短；② 尽可能采用产率高、副反应少、主副产物易分离的合成路线；③ 原料来源要价廉、易得。

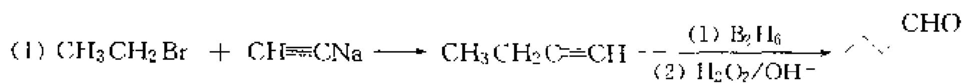
有机合成路线设计的主要方法——逆合成法。设计有机合成路线应考虑的主要因素有四方面：① 碳架的建立：增碳、减碳、重排、成环、开环、扩环、缩环等反应；② 官能团的转换和引入；③ 官能团的保护；④ 立体化学的选择性和控制。

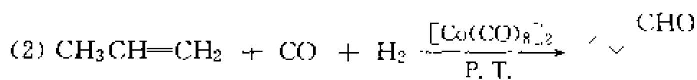
1. 由不多于四个碳的原料合成 CH_2OH。（上海交通大学 2003 年试题）

［解答］ 由不多于四个碳的原料，通常是指基本原料，乙烯、乙炔、丙烯等，即由基本原料搭建碳架。

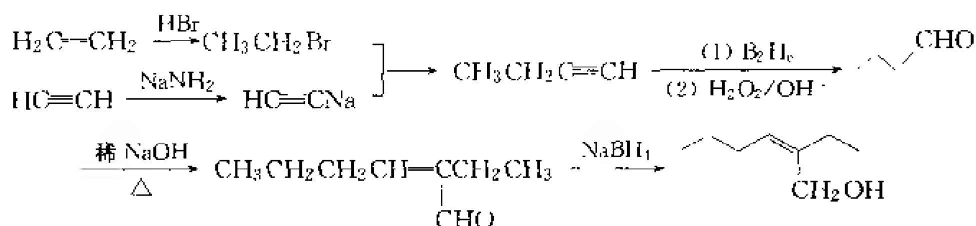
逆合成法





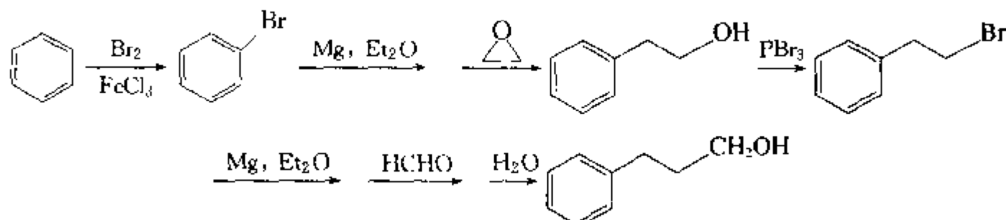


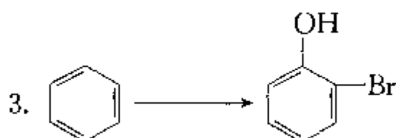
(2) 路线最短，但对设备要求高，是工业合成法，所以选择(1)进行实验室合成。其合成路线为：



2. 由苯和环氧乙烷合成3-苯基-1-丙醇。 （华南理工大学2005年试题）

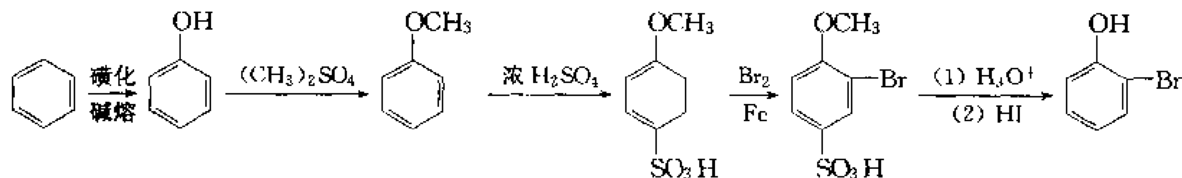
［解答］ 通过两次增碳反应可得到最终产物。

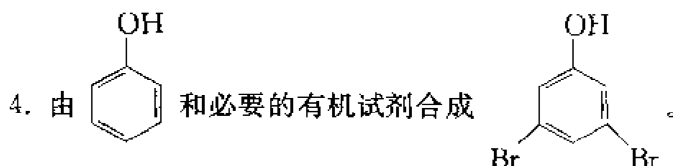




［解答］ 由于苯酚与 Br_2 反应不易控制，苯酚易被 Br_2 氧化，且有邻、对位多种取代物，不易分离。对酚羟基先进行保护，再用磺酸基进行占位，降低了芳环上亲电取代活性，确保在芳环溴代时只进行一取代反应，并且是在烷氧基的邻位。

选择最佳路线是：

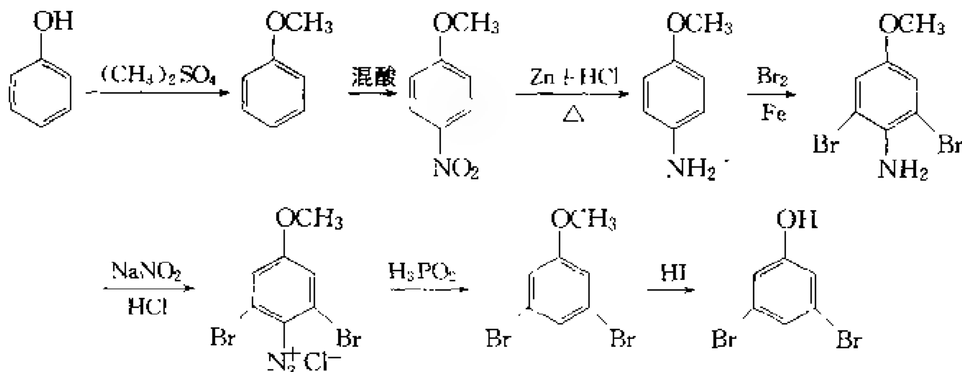


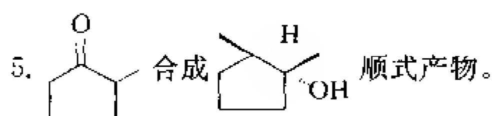


（江南大学2003年试题）

［解答］ 苯酚直接进行溴代反应得不到间位取代产物，所以必须引进一个新的基团改变芳环上的定位情况，利用重氮盐法是一种好的选择。

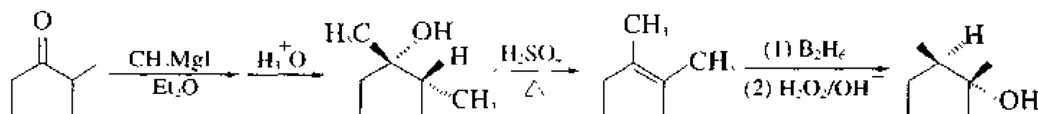
合成路线：先保护酚羟基再进行硝化反应。氨基的邻、对位效应强于羟基。



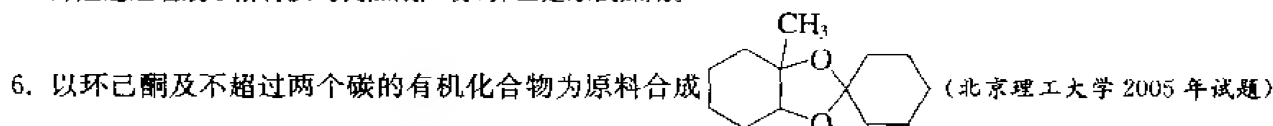
5.  顺式产物。 （复旦大学 2002 年试题）

［解答］ 这一合成涉及了立体化学的选择和控制问题。对羰基进攻试剂的选择及加成方向的判断是关键。

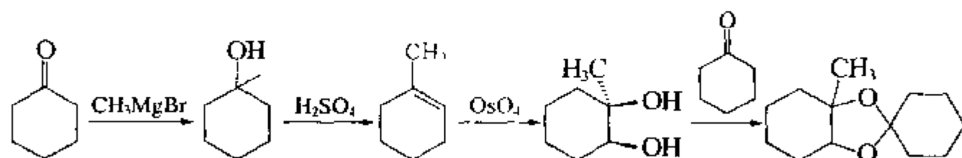
格氏试剂进攻碳正中心时总是从位阻小的一面进攻，并且连接到环的烃基与环上原有的基团成反式。

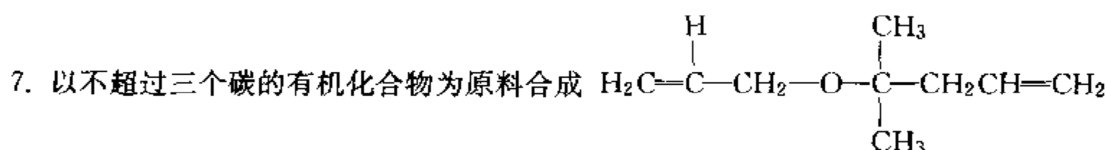


烯烃通过硼烷水解得反马氏加成产物，并且是顺式加成。

6. 以环己酮及不超过两个碳的有机化合物为原料合成  （北京理工大学 2005 年试题）

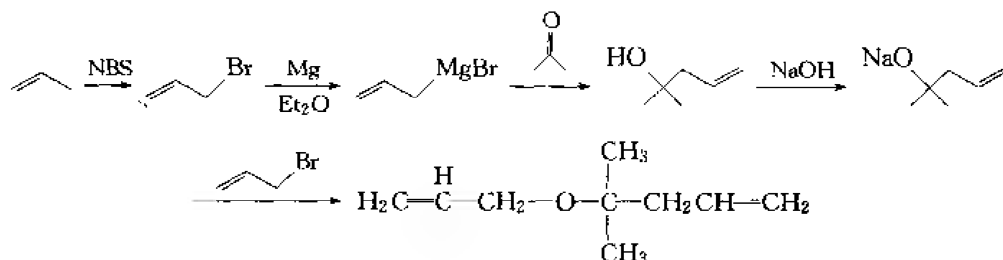
［解答］ 目标产物为环己酮与顺式邻二醇形成的缩酮。顺式邻二醇可由甲基环己烯经 OsO_4 或稀、冷 $KMnO_4$ 在碱性条件下氧化得到。



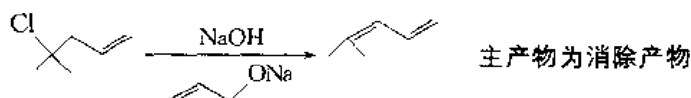
7. 以不超过三个碳的有机化合物为原料合成 

（北京理工大学 2005 年试题）

［解答］ 产物为混醚，用威廉姆森制醚法

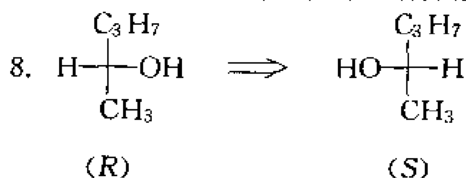


注意：不能用叔卤代烃与醇钠反应。

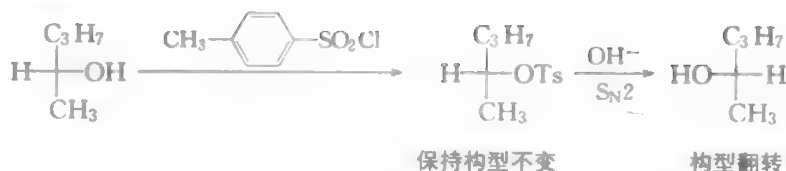


主产物为消除产物

不能用两种醇分子间酸性脱水制备混醚。生成的产物复杂，难以分离，无合成意义。

8.  （华东理工大学 2004 年试题）

［解答］ 这是一个构型翻转的反应



能使醇转化成卤代烃且保持构型不变的试剂除 $H_3C-C_6H_4-SO_2Cl$ 还有 $SOCl_2$。

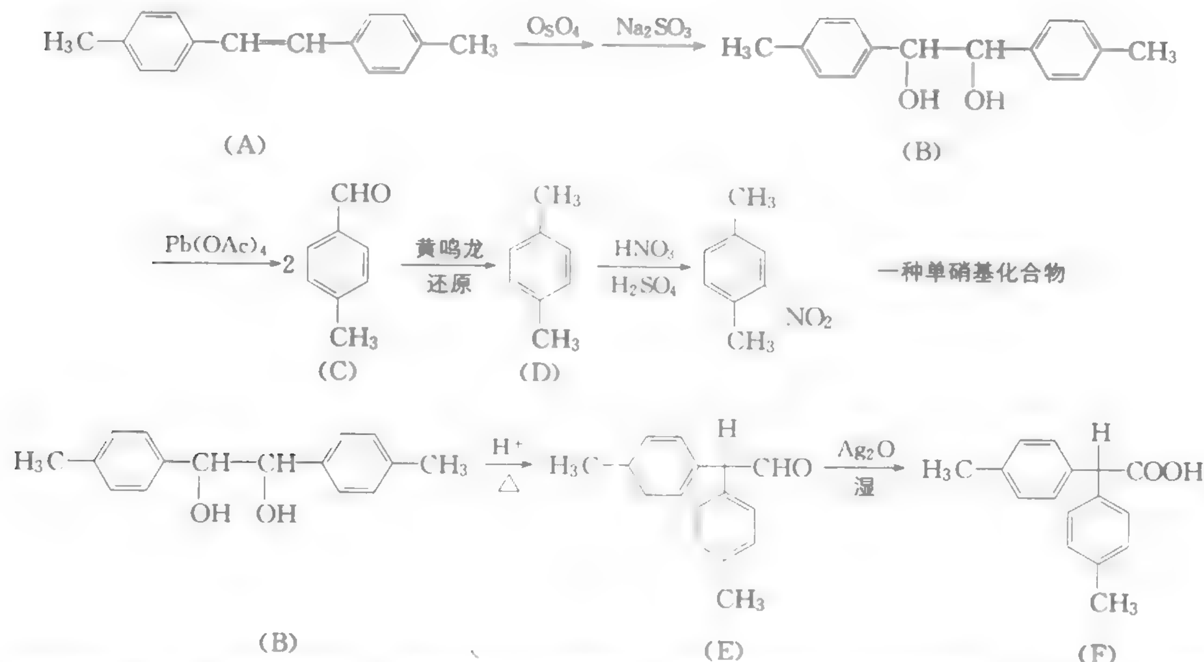
2.2.8 结构推断题

1. 不饱和化合物 A($C_{16}H_{16}$)与 OsO_4 反应，再用亚硫酸钠处理得 B($C_{16}H_{18}O_2$)，B 与四乙酸铅反应生成 C(C_8H_8O)，C 经黄鸣龙还原得 D(C_8H_{10})，D 只能生成一种单硝基化合物。B 用无机酸处理能重排为 E($C_{16}H_{16}O$)，E 用湿 Ag_2O 氧化得酸 F($C_{16}H_{16}O_2$)。写出化合物 A，B，C，D，E，F 的化学结构式。

（湖南大学 2003 年试题）

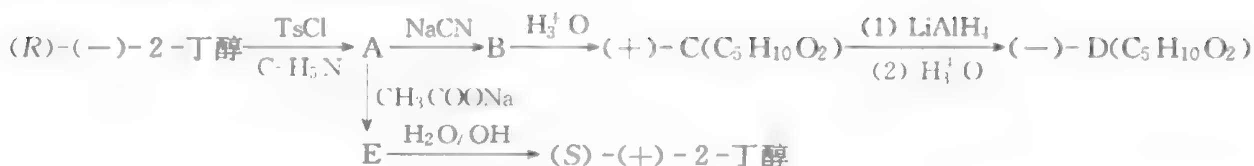
［解答］ 化合物 A 的分子式 $C_{16}H_{16}$ 符合 C_nH_n 通式，故该化合物可能含有两个芳环，一个 C═C 双键。根据题意：$A \xrightarrow{OsO_4} \xrightarrow{Na_2SO_3} B \xrightarrow{Pb(OAc)_4} C(C_8H_8O)$ 可推出 B 是个邻二醇，C 可能含一个芳环一个 C═O，$C(C_8H_8O)$ $\xrightarrow[还原]{黄鸣龙} D(C_8H_{10})$，且只能生成一种单硝基化合物，因此 D 只能是对二甲苯（$CH_3-C_6H_4-CH_3$），逆推可得 C、B、A 的结构。

由 A～F 的结构及化学反应如下：



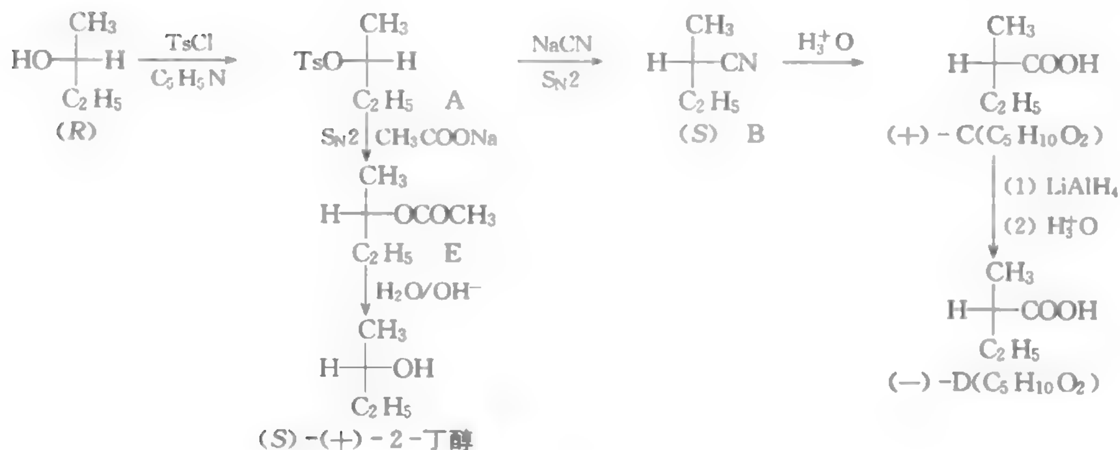
其中由 E 到 F 的反应确定了两个甲基连在芳环上，因为只有醛才能被氧化剂 Ag_2O 氧化成羧酸，所以邻二醇 B，片呐醇重排后得到的是醛 E，而不是酮。D 只能生成一种单硝基化合物，从而确定出芳环上的烃基为二取代并且是对位取代。

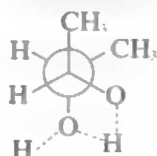
2. 写出下列反应中 A～E 的构型式。

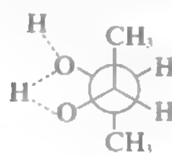


（南开大学 2004 年试题）

［解答］



此题的关键一步是： 构型保持不变。



2.3 本章重点与难点回顾

2.3.1 醇、酚、醚的沸点及熔点

由于醇、酚含有羟基，能在分子间形成氢键，因此它们的熔沸点都比相应相对分子质量的烷烃及芳烃要高出许多。低级醇、苯酚及其低级同系物能溶于水。IR 图谱中都有羟基缔合峰。

醚分子间不能形成氢键，因此沸点与同碳数烷烃相近；醚氧原子上有孤对电子，作为受体能与水分子形成氢键，所以醚在水中的溶解度比烷烃大。例如，甲醚、乙二醇二甲醚、四氢呋喃都能与水混溶。

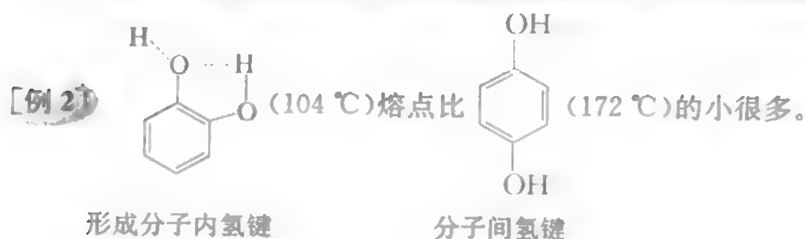
【例 1】 多元醇如 2,3-丁二醇有三种异构体，内消旋体的 2,3-丁二醇的熔点要比其他异构体的熔点高。造成 2,3-丁二醇的熔点差异的是：

内消旋体　　　　(*R*,*R*),(*S*,*S*)

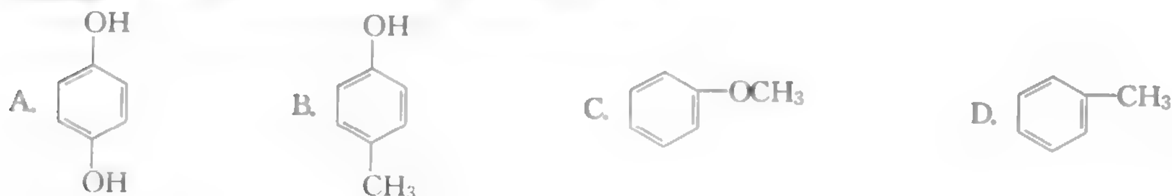
从它们具有的最稳定的构象式比较，内消旋体比(*R*,*R*)或(*S*,*S*)型稳定性要差些。因为在(*R*,*R*)或(*S*,*S*)型中，甲基位于完全交叉处，分子稳定性更强。

在(*R*,*R*)或(S,S)形成分子内氢键后更加稳定，分子之间形成氢键概率较内消旋体小，所以熔点较低。

[例2]



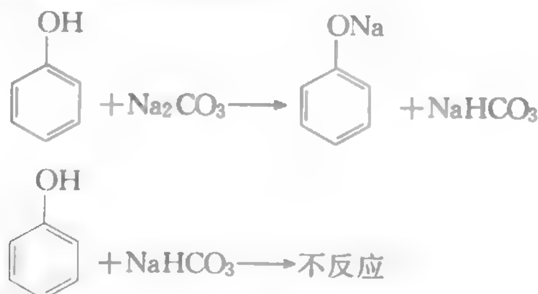
[例3] 下述化合物沸点大小为：A>B>C>D



（浙江工业大学 1997 年试题）

2.3.2 酚的酸性

苯酚能溶于碳酸钠水溶液而不溶于碳酸氢钠溶液。

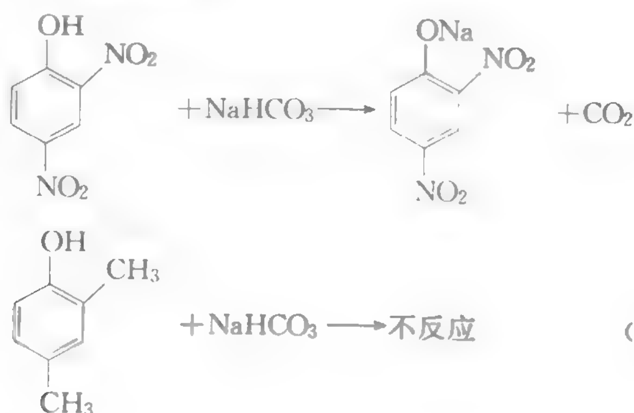


酚的酸性比醇强，但比醋酸弱，当酚羟基的邻对位上有强吸电子基时，酸性增强，吸电子基愈多酸性愈强。

[例] 用简便的化学方法鉴别下列化合物。

2,4-二硝基苯酚，2,4-二甲基苯酚

而

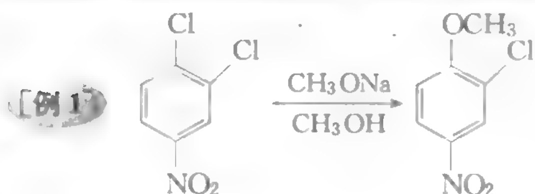


（华中科技大学 2003 年试题）

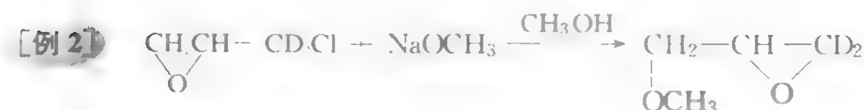
2.3.3 醇钠的应用

用于制备混醚，Williamson 合成法。由于叔卤代烃在碱性条件下易发生消除反应，所以常用伯卤

代烃与叔醇钠反应。此外，卤代烃的β-位若有芳基，也以消除反应为主。乙烯基或芳基卤化物中碳原子与卤原子间存在p-π共轭，使C-X键不易断裂，因此，不用乙烯基或芳基卤化物与醇钠反应制备混醚。但卤代芳烃卤原子的邻、对位有强吸电子基团 $-NO_2$、$-CN$ 存在时，反应可顺利进行。

［例1］ 

（兰州大学1994年试题）

［例2］ 

2.3.4 醇转变成卤代烃

1. 醇与氢卤酸的反应 酸催化下的亲核取代。



醇的反应活性顺序：烯丙型醇>叔醇>仲醇>伯醇

氢卤酸的活性顺序：HI>HBr>HCl

烯丙醇、叔醇、仲醇通常按 S_N1 历程进行，有碳正中间体生成，通常伴有重排、消除等副反应。

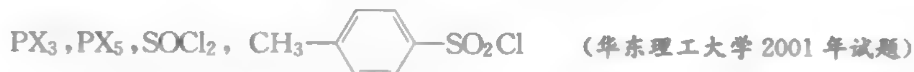
用Lucas试剂(无水 $ZnCl_2$/HCl)可鉴别出叔、仲、伯醇。

［例1］ 伯、仲、叔醇的区别可以选用下列试剂之一。(C)

A. $AgNO_3$ 的醇溶液　　B. Tollens试剂

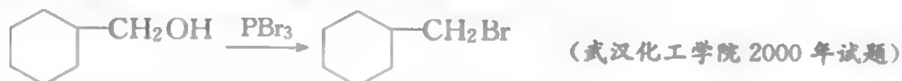
C. 无水 $ZnCl_2$/HCl(Lucas试剂)　　D. 与不同浓度的 H_2SO_4 反应

1. 以醇为原料制备相应的卤代烃常用下列卤代物：



（华东理工大学2001年试题）

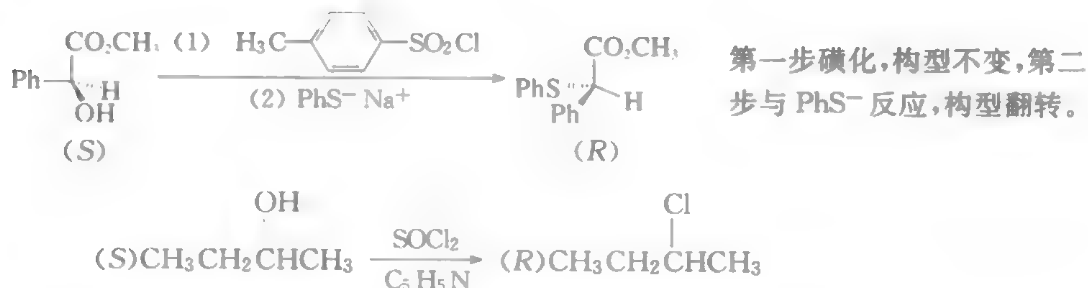
2. 醇与 PX_3 反应制备卤代烃—异构化及重排产物较少，产率较高。



（武汉化工学院2000年试题）

3. 手性醇与 $SOCl_2$，$CH_3-C_6H_4-SO_2Cl$ 反应，在醚中，能保持原手性碳原子的构型不变。

［例2］



第一步磺化，构型不变，第二步与 PhS^- 反应，构型翻转。

手性醇与 $SOCl_2$ 在吡啶碱溶剂中反应，因为有 Cl^- 产生，所以得到的是构型翻转的产物。

（复旦大学 2000 年试题）

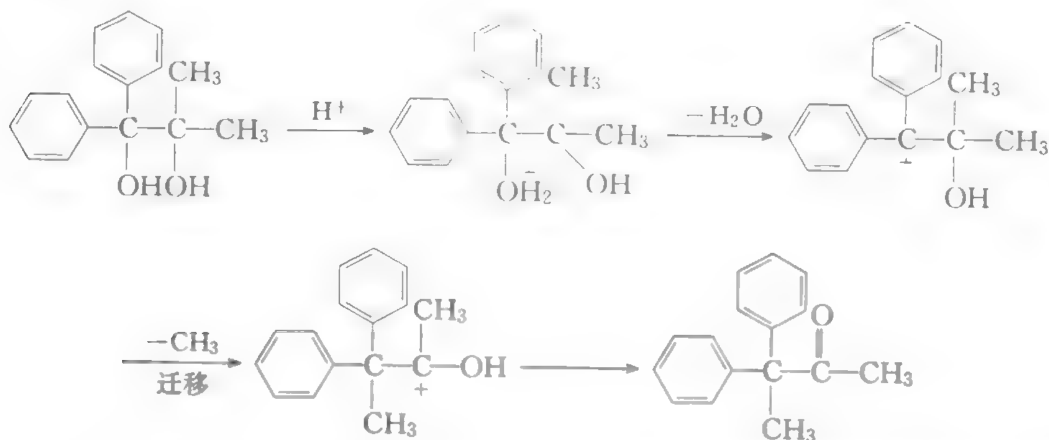
2.3.5 醇转变成烯烃

醇与强酸反应，脱水形成烯烃。醇分子中如有两种以上的 β-H 时，脱水时生成多种烯烃混合物。主要产物为双键碳原子上烷基较多的烯烃。E1 反应有碳正中间体生成，所以脱水反应中常伴有重排的发生。

2.3.6 片呐醇重排

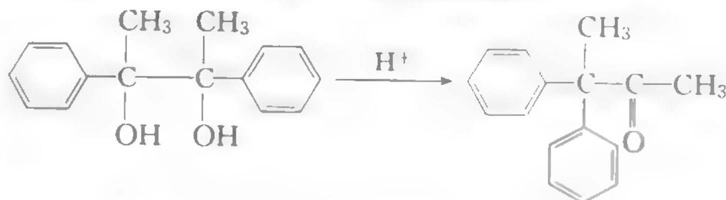
邻二醇在 H^+ 作用下易发生重排反应。

[例 1]



在不对称取代的乙二醇中，哪一个羟基被质子化后离去，这与离去后形成碳正离子的稳定性有关，一般形成比较稳定的碳正离子的碳上的羟基被质子化。

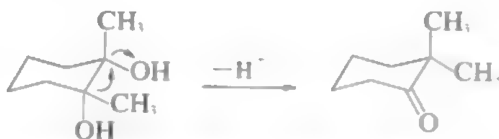
[例 2]



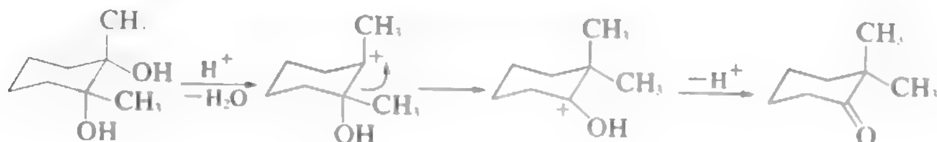
能提供电子，稳定正电荷较多的基团优先迁移。

（南京大学 2003 年试题）

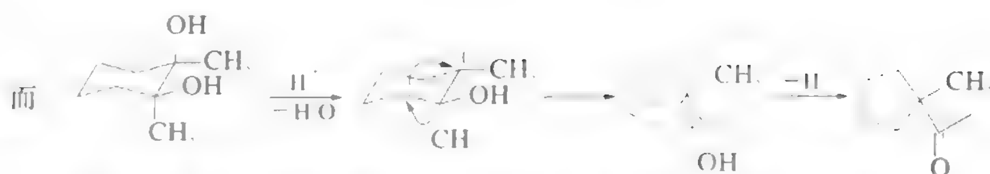
[例 3] 预测下列反应的主要产物，并提出合理的分步机理。



离去基团与迁移基处于反式，重排迅速，甲基迁移得环己酮



而



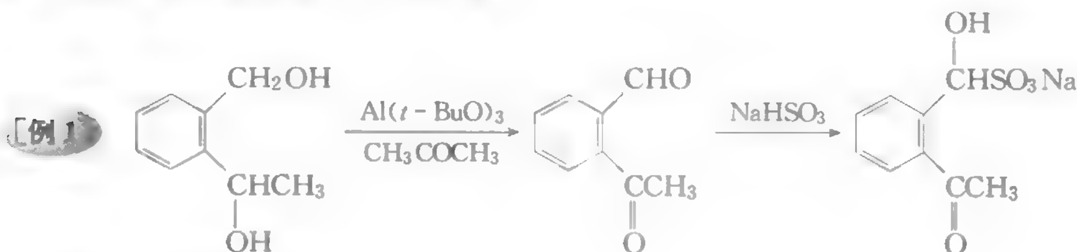
由于迁移基团与离去基团不处于反应位置，反应很慢，并导致环缩小反应。

（中国石油大学 2004 年试题；浙江工业大学 2003 年试题）

2.3.7 醇的氧化

常用较为缓和的氧化剂：MnO_2/石油醚、DMSO-DCC、$(t-BuO)_3Al$/丙酮、CrO_3/C_5H_5N，能将伯醇氧化到醛，并能保留分子中的双键。

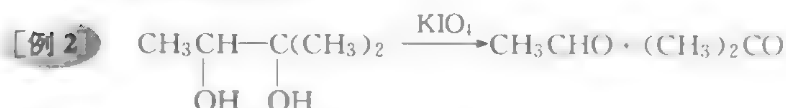
［例 1］



邻二醇的高碘酸氧化

（上海交通大学 2004 年试题）

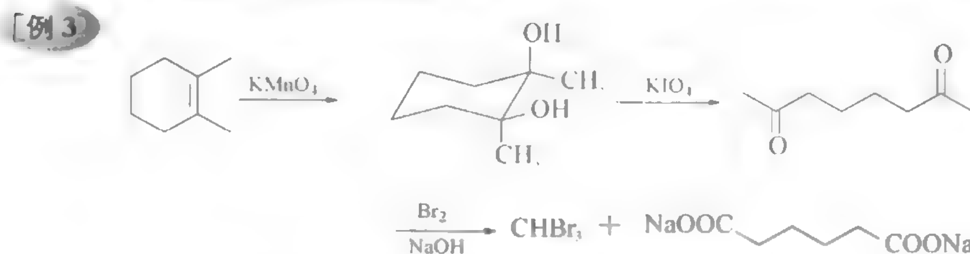
［例 2］



用 H_5IO_6，KIO_4，$NaIO_4$ 的水溶液，$Pb(OCOCH_3)_4/HAc$ 都可将邻二醇定量地氧化，邻二醇间的 C—C 键断裂，羟基转化成相应的醛酮。

（武汉化工学院 1999 年试题）

［例 3］

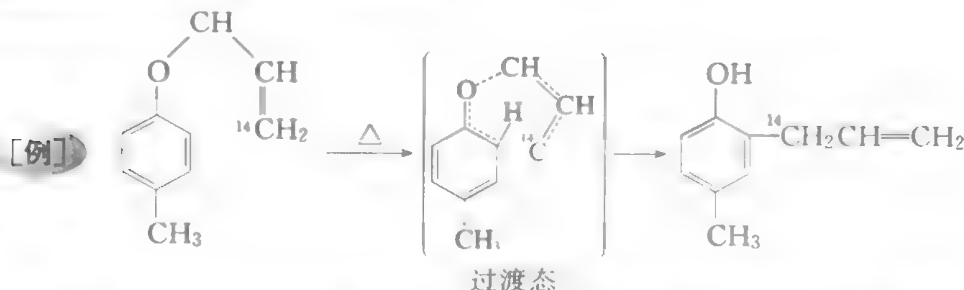


根据 KIO_4 消耗数量及氧化产物可推测原化合物的结构。

α-羟基酸、1，2-二酮、α-氨基酮、1-氨基-2-羟基化合物也能进行类似反应。

2.3.8 克莱森重排

［例］



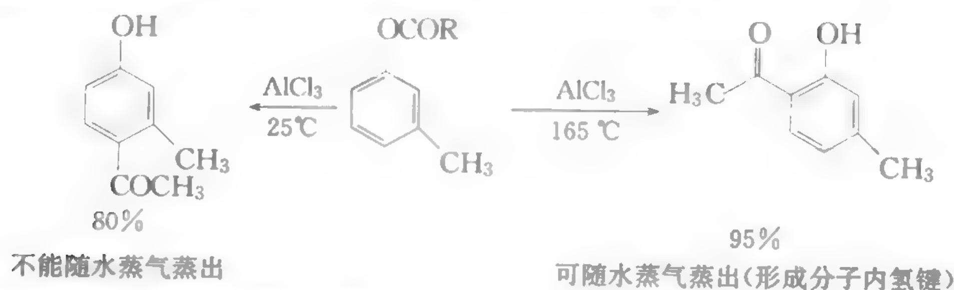
过渡态

凡有$=C-O-CH_2-CH=CH_2$ 结构的含氧化合物在高温下都能发生类似重排反应。

（复旦大学 2003 年试题）

2.3.9 弗里斯重排

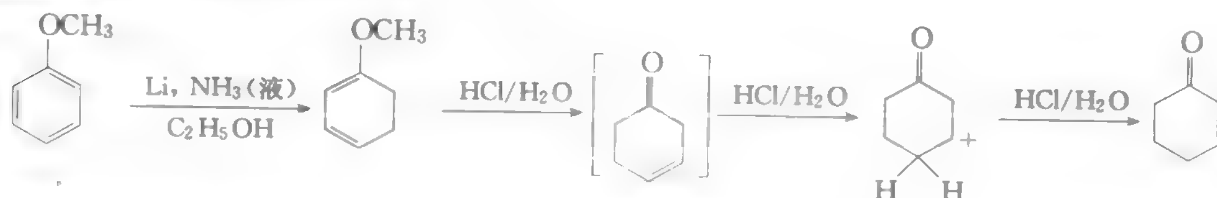
弗里斯重排，酚的芳环上带有间位定位基的酯不能发生此类重排。



不能随水蒸气蒸出　　　　可随水蒸气蒸出(形成分子内氢键)

产物可利用邻对位性质差异进行分离。

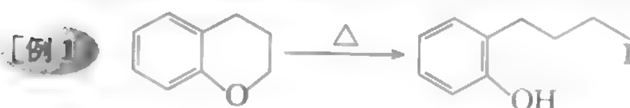
2.3.10 芳香醚的伯奇还原



2.3.11 醚键的断裂

氢卤酸使醚断裂的能力为 HI>HBr≫HCl，HF。

[例1]



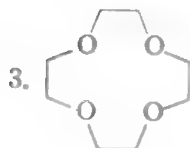
醚键的断裂为 S_N2 或 S_N1 反应，烷芳混合醚与 HI 一起加热生成碘代烷和酚。酚氧上的孤电子与芳环发生 p-π 共轭，所以酚 C—O 键不易断裂。

2.4 习　　题

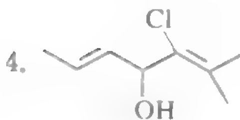
2.4.1 命名或写出结构式

1.  $CH_3OCH(CH_3)_2$　　　　（武汉理工大学 2002 年试题）

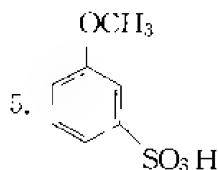
2.  $CH_2=CHCH_2OCH_2Ph$　　　　（湖南大学 2002 年试题）

3. 

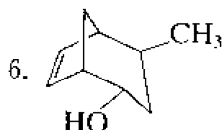
（中山大学 2005 年试题）

4. 

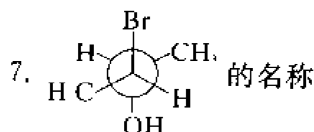
（上海交通大学 2003 年试题）

5. 

（上海交通大学 2003 年试题）

6. 

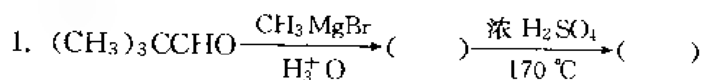
（大连理工大学 2005 年试题）

7.  的名称

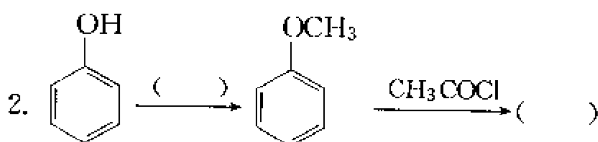
（华中科技大学 2002 年试题）

8. 乙二醇（用 Newman 表示）（稳定构象） （中山大学 2002 年试题）

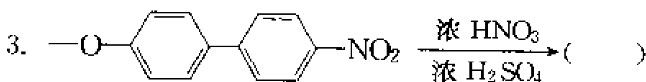
2.4.2 完成反应式

1. 

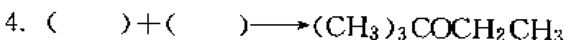
（武汉化工学院 2000 年试题）

2. 

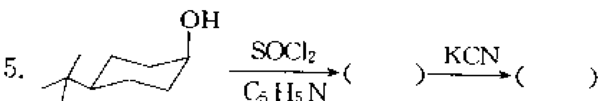
（北京理工大学 2006 年试题）

3. 

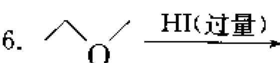
（郑州大学 2006 年试题）

4. 

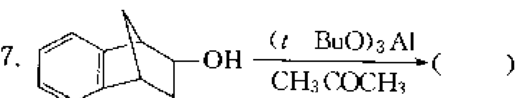
（武汉化工学院 2003 年试题）

5. 

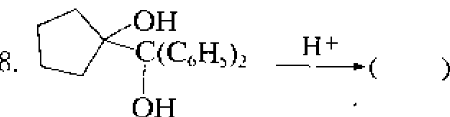
（四川大学 2002 年试题）

6. 

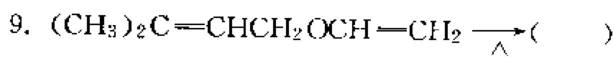
（华南理工大学 2005 年试题）

7. 

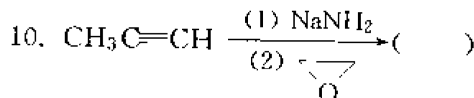
（中山大学 2002 年试题）

8. 

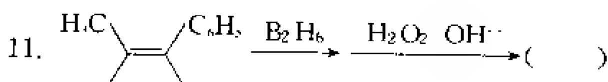
（郑州大学 2006 年试题）

9. 

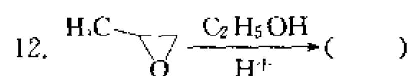
（南开大学 2004 年试题）

10. 

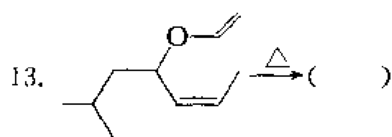
（中国石油大学 2003 年试题）

11. 

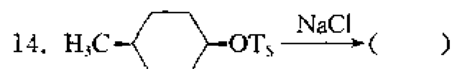
（中国石油大学 2003 年试题）



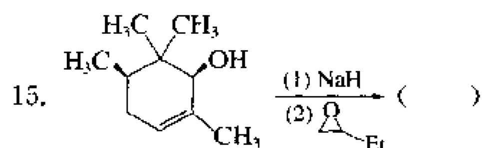
（中国石油大学 2003 年试题）



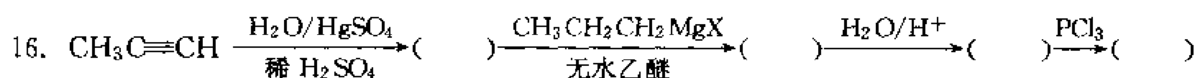
（复旦大学 2005 年试题）



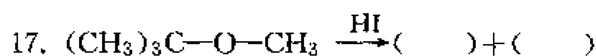
（复旦大学 2005 年试题）



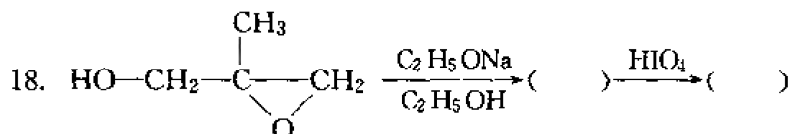
（复旦大学 2006 年试题）



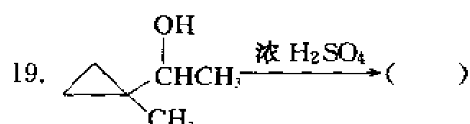
（中山大学 2005 年试题）



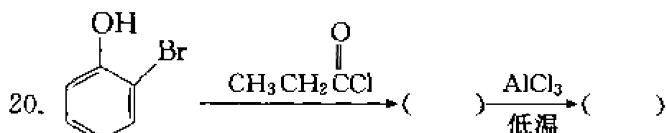
（中国石油大学 2004 年试题）



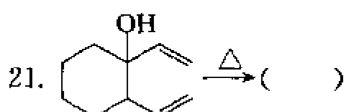
（上海交通大学 2003 年试题）



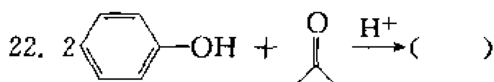
（上海交通大学 2004 年试题）



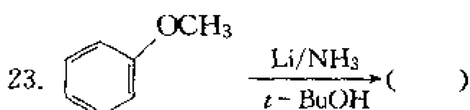
（上海交通大学 2004 年试题）



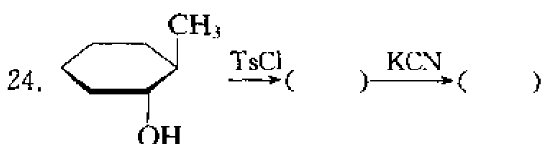
（复旦大学 2002 年试题）



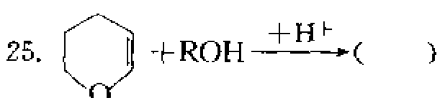
（复旦大学 2002 年试题）



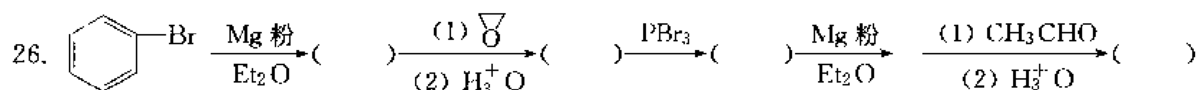
（复旦大学 2002 年试题）



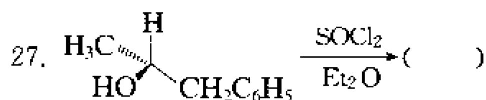
（四川大学 2006 年试题）



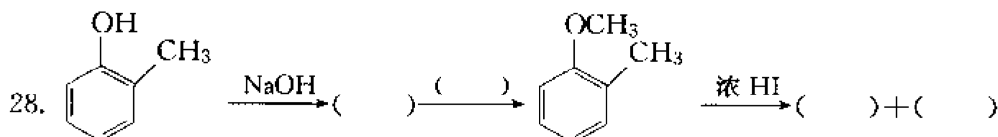
（复旦大学 2001 年试题）



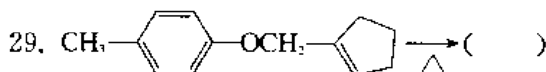
(中山大学 2005 年试题)



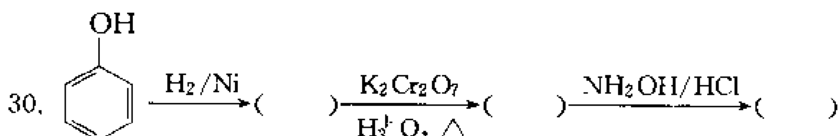
(大连理工大学 2005 年试题)



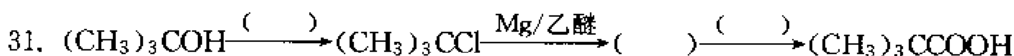
(南京工业大学 2005 年试题)



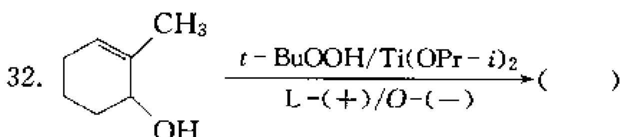
(天津大学 1999 年试题)



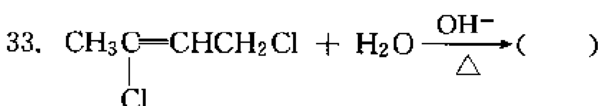
(华东理工大学 2004 年试题)



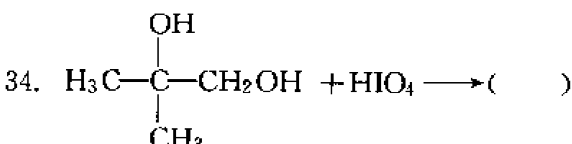
(华东理工大学 2004 年试题)



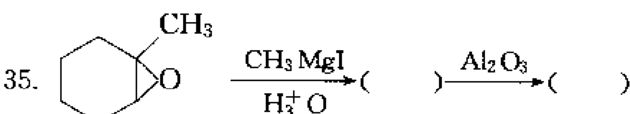
(华东理工大学 2002 年试题)



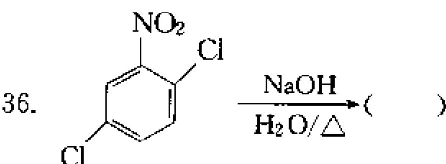
(华东理工大学 2002 年试题)



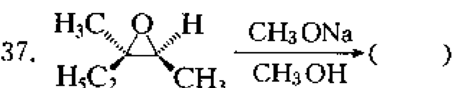
(浙江大学 2002 年试题)



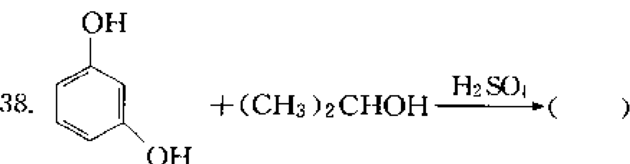
(南京大学 2000 年试题)



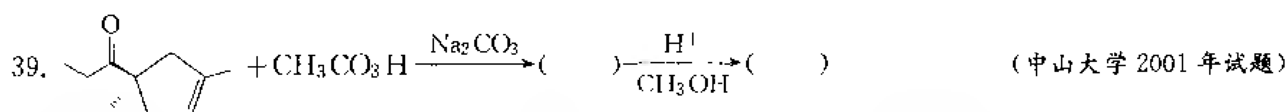
(浙江大学 2004 年试题)



(兰州大学 2005 年试题)



(青岛科技大学 2004 年试题)

39. 

（中山大学 2001 年试题）

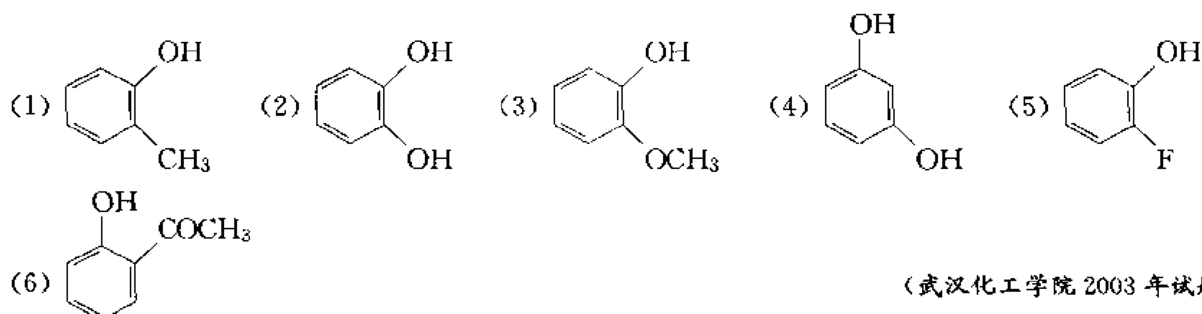
2.4.3 选择题和填空题

1. 下列氧负离子碱性最强的是（　　）。

A. CH_3O^-　　B. $CH_3CH_2O^-$

C. $(CH_3)_3CO^-$　　D. $(CH_3)_2CHO^-$　（华南理工大学 2005 年试题）

2. 下列化合物中有哪些分子内能形成氢键（　　）。



（武汉化工学院 2003 年试题）

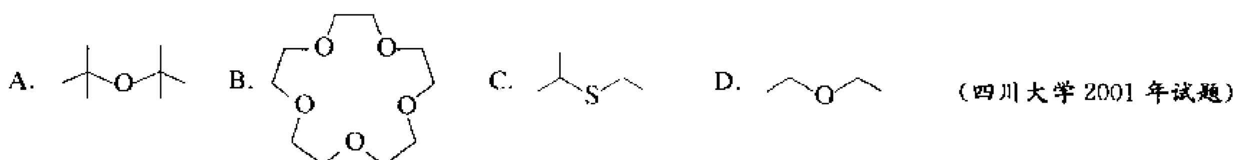
3. 下列化合物中哪个最易与 HX 反应生成相应的卤代烃（　　）。

A. CH_3 OH　　B. $(CH_3CH_2)_3COH$

C. CH_3 C OH CH_3　　D. CH_2CHCH_3 OH

（武汉化工学院 2003 年试题）

4. 下列哪个醚不能通过 Williamson 醚合成法制备（　　）。



（四川大学 2001 年试题）

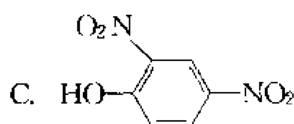
5. 下列分子内脱水活性大小（　　）。

A. C_2H_5 OH　　B. $CHCH_3$ OH　　C. CH_2CH_2OH　　D. CH_3 OH NO_2

（四川大学 2003 年试题）

6. 按酸性强弱排列（　　）。



C. 

D.  （四川大学 2001 年试题）

7. 按 PKa 由大到小排列（　　）。

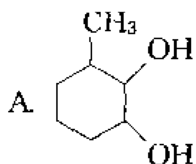
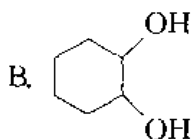
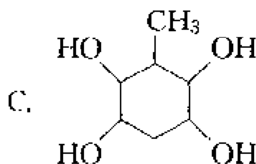
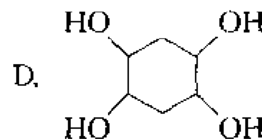
(1) C_6H_5OH　(2) CH_3COOH　(3) CH_3CH_2OH （南京工业大学 2005 年试题）

8. 不同结构的醇与金属钠反应的活性次序是（　　）。

A. 1°>2°>3°　B. 3°>2°>1°　C. 2°>1°>3°　D. 2°>3°>1°

（上海交通大学 2002 年试题）

9. 与 HIO_4 反应可生成两种氧化产物的化合物是（　　）。

A. 　B. 　C. 　D. 

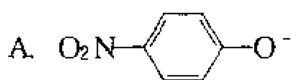
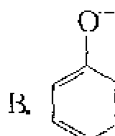
E.
H_3C OH OH （中山大学 2005 年试题）

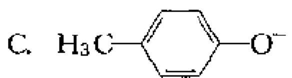
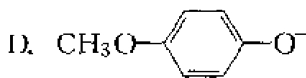
10. 下列负离子的亲核性最大的是（　　）。

A. $C_6H_5O^-$　B. OH^-　C. $C_2H_5O^-$　D. $(CH_3)_3CO^-$

（武汉大学 2005 年试题）

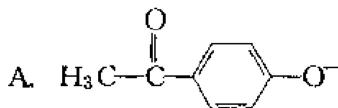
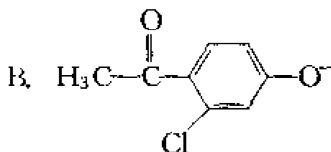
11. 比较下列负离子的稳定性，按稳定性的大小排列成序（　　）。

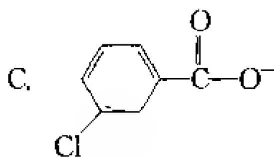
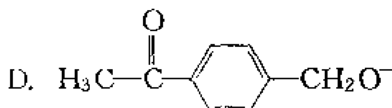
A. 　B. 

C. 　D. 

（华南理工大学 2001 年试题）

12. 按下列负离子作为离去基团时活性的大小顺序排列（　　）。

A. 　B. 

C. 　D. 

E. C_6H_5—CH_2O^- （南开大学 2004 年试题）

13. 鉴别 1-丁醇和 2-丁醇可以用的试剂是（　　）。

A. KI/I_2　B. $I_2/NaOH$　C. $ZnCl_2/HCl$　D. Br_2/CCl_4

（上海交通大学 2004 年试题）

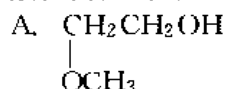
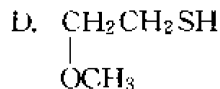
14. 2,3-丁二醇与下列哪个试剂反应得 CH_3CHO（　　）。

A. CrO_3/H^+　　B. H_2O_2/OH^-　　C. $KMnO_4/H^+$　　D. HIO_4

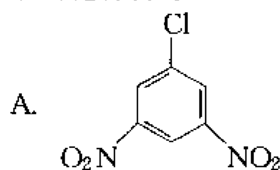
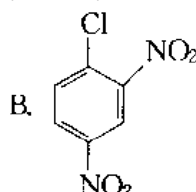
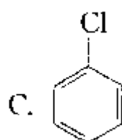
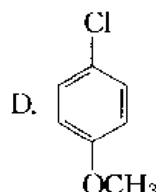
（上海交通大学 2004 年试题）

15. 酸性由强到弱（　　）。

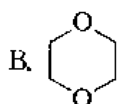
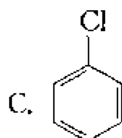
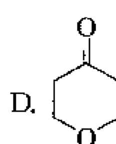
（上海交通大学 2004 年试题）

16. 下列化合物与 NaOH 反应转为相应酚的顺序（由快到慢）（　　）。

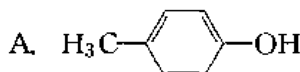
   

（上海交通大学 2004 年试题）

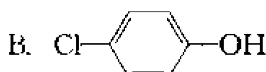
17. 下列化合物在稀酸溶液中能水解的是（　　）。

（上海交通大学 2004 年试题）

18. 比较  沸点高低。　　（南京大学 2000 年试题）

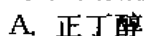
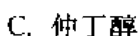
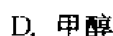
19. 按熔点高低排列（　　）。





（南京大学 2001 年试题）

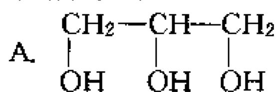
20. 与苯甲酸酯化相对的活性（　　）。

A. 正丁醇　　B. 乙醇　　C. 仲丁醇　　D. 甲醇

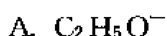
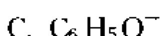
（哈尔滨工业大学 2002 年试题）

21. 水溶性大小（　　）。

B. $CH_3(CH_2)_3OH$　　C. $CH_3(CH_2)_3SH$　　（浙江工业大学 1999 年试题）

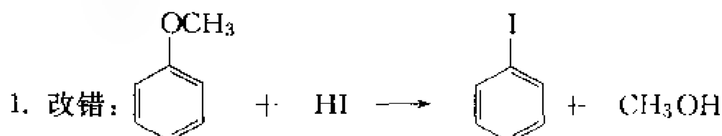
22. 下列离子与 CH_3Br 进行 S_N2 反应的活性顺序（　　）。

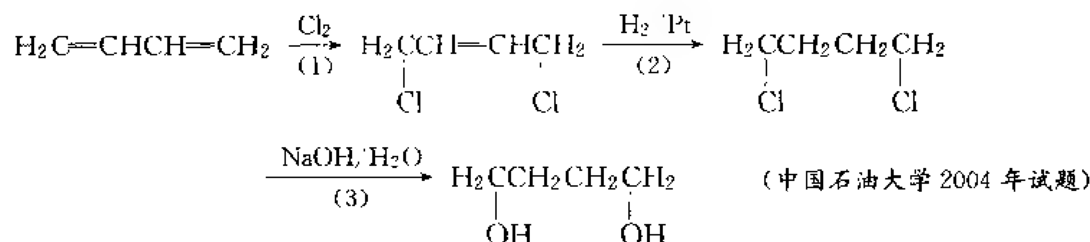
A. $C_2H_5O^-$　　B. OH^-　　C. $C_6H_5O^-$　　D. CH_3COO^-

（浙江工业大学 2004 年试题）

2.4.4 简答题

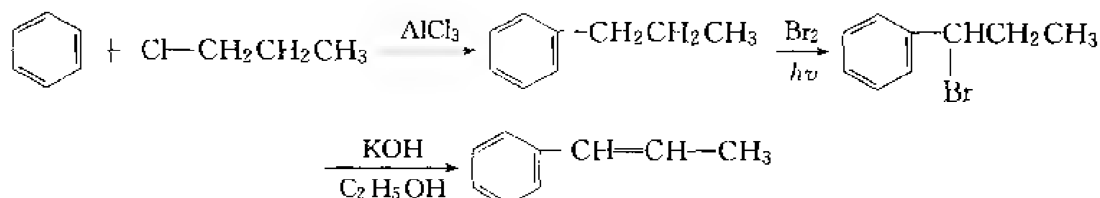
1. 改错：　　（华南理工大学 2005 年试题）

2. 自1,3-丁二烯制1,4-丁二醇，有人设计如下路线，有什么错，如何改正？



（中国石油大学2004年试题）

3. 一个学生以苯为起始原料按下列路线合成化合物A(C_9H_{10})。



当他将制得的最终产物进行臭氧化后，却得到了4个羰基化合物；经波谱分析，得知它们分别是苯甲醛、乙醛、甲醛和苯乙酮。

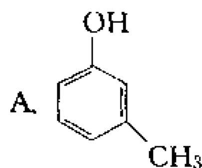
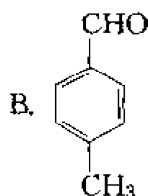
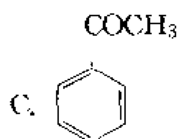
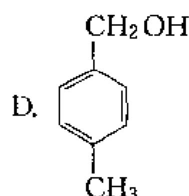
问：(1) 该同学是否得到了化合物A？

(2) 该同学所设计的合成路线是否合理？

(3) 写出你认为较好的合成路线。（中国石油大学2004年试题）

3.4.5 鉴别题

1. 鉴别下列化合物。

A.  B.  C.  D. 

（武汉化工学院2000年试题）

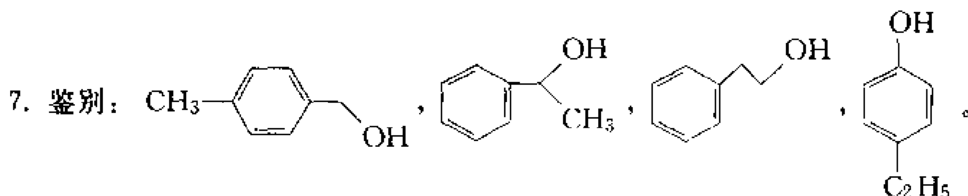
2. 鉴别：A. 环己酮 B. 环己酸 C. 苯酚。（武汉化工学院2003年试题）

3. 鉴别：叔丁醇和正丁醇。（湖南大学2003年试题）

4. 鉴别：丁醛，2-丁酮，2-丁醇，3-戊酮，3-戊醇。（华东理工大学2004年试题）

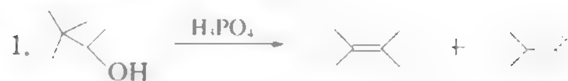
5. 鉴别：乙烷，丁醇，丁醚，2-丁烯-1-醇，苯酚。（华中科技大学2002年试题）

6. 鉴别：环己醇，苯酚，环己烷，苯甲醚。（华中科技大学1999年试题）

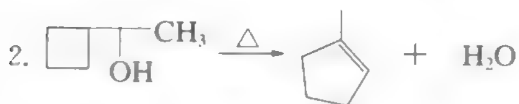
7. 鉴别：。

（华东理工大学2003年试题）

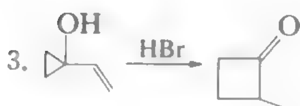
2.4.6 机理题

1. 

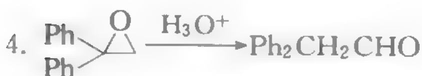
（湖南大学 2004 年试题）

2. 

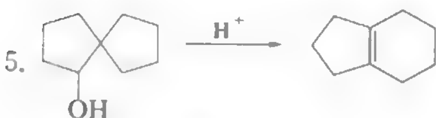
（南京工业大学 2005 年试题）

3. 

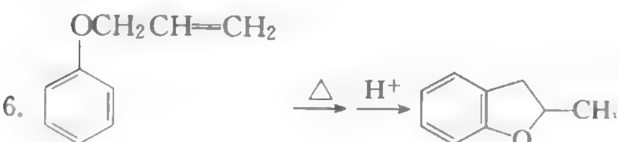
（南京工业大学 2006 年试题）

4. 

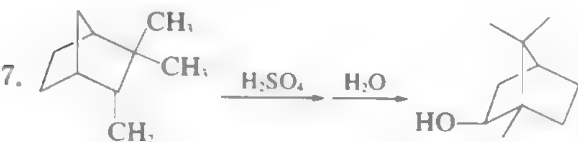
（四川大学 2005 年试题）

5. 

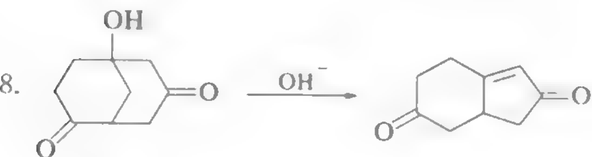
（中国石油大学 2004 年试题）

6. 

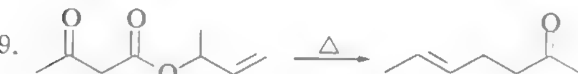
（上海交通大学 2003 年试题）

7. 

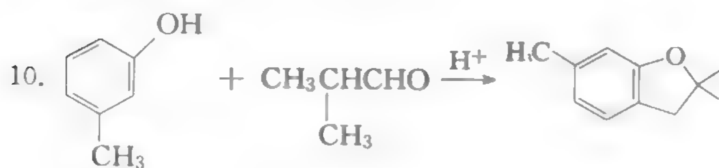
（上海交通大学 2004 年试题）

8. 

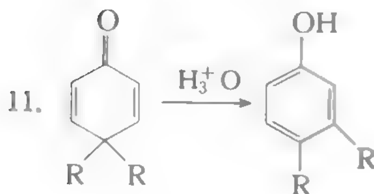
（复旦大学 2002 年试题）

9. 

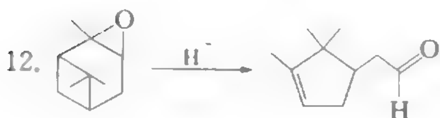
（复旦大学 2000 年试题）

10. 

（南京大学 2002 年试题）

11. 

（浙江大学 2004 年试题）

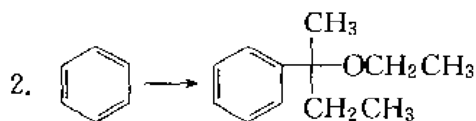
12. 

（复旦大学 2004 年试题）

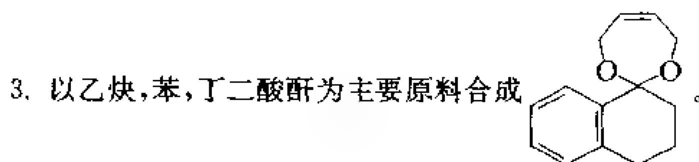
2.4.7 合成题(完成反应.无机试剂任选)

1. 以 $CH_3CH_2CH_2OH$ 为有机原料,合成 $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2OH$。

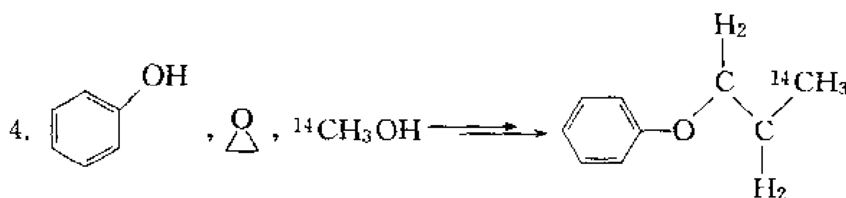
(华南理工大学 2006 年试题)

2. 

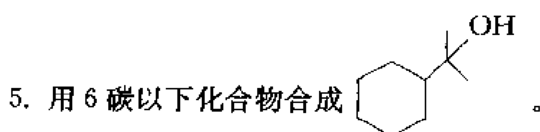
(郑州大学 2006 年试题)

3. 以乙炔,苯,丁二酸酐为主要原料合成  。

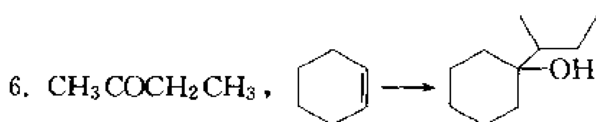
(武汉大学 2005 年试题)

4. 

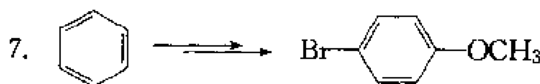
(复旦大学 2005 年试题)

5. 用 6 碳以下化合物合成  。

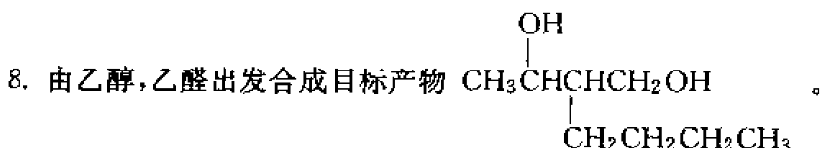
(清华大学 2005 年试题)

6. 

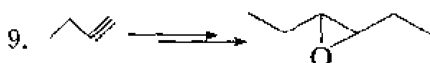
(南京工业大学 2005 年试题)

7. 

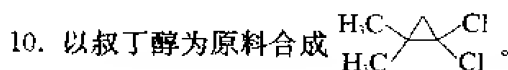
(华东理工大学 2003 年试题)

8. 由乙醇,乙醛出发合成目标产物  。

(兰州大学 2005 年试题)

9. 

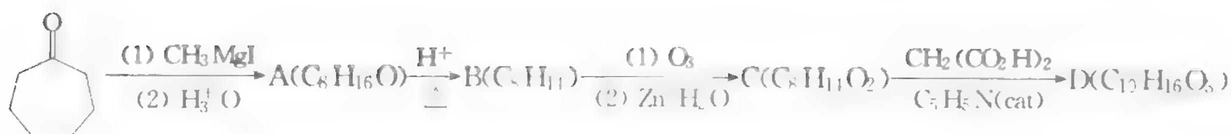
(四川大学 2006 年试题)

10. 以叔丁醇为原料合成  。

(华中科技大学 2003 年试题)

2.4.8 结构推断题

1. 蜂王所分泌的一种羧酸 D,具有强烈的生理活性,被誉之为"queen substance"。它可由下列途径人工合成。请写出中间体 A、B、C 及羧酸 D 的结构。



（复旦大学 2003 年试题）

2. 某天然产物 $A(C_{10}H_{12}O)$在加热到 200℃时容易重排成异构体 B,A 无酸性,经臭氧化反应产生甲醛但没有乙醛,与此相反,在同样条件下 B 氧化产生乙醛而没有甲醛;B 有弱酸性,能溶于极稀的氢氧化钠溶液,(通 CO_2时又可重新析出沉淀),该溶液用苯甲酰氯处理时得到 $C(C_{17}H_{16}O_2)$,B 用高锰酸钾盐氧化生成水杨酸(邻羟基苯甲酸),试推测化合物 A、B、C 的结构。
3. 化合物 $A(C_8H_{10}O)$,与 $FeCl_3$ 无反应,用 CrO_3/吡啶氧化得 $B(C_8H_8O)$。B 能与 2,4-二硝基苯肼反应。A 和 B 均可与 I_2/NaOH 作用生成 $C(C_7H_6O_2)$。试推导 A,B,C 的结构。

（南京大学 2001 年试题）

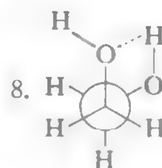
4. 两个醇 A 和 B,分子式均为 $C_9H_{10}O$,醇 A 是光活性的,醇 B 无光活性。A,B 与 H_2SO_4 反应都生成同样的烃 C。C 催化氢化产生一个烃 $D(C_9H_{10})$,D 用 $HNO_3-H_2SO_4$ 硝化,只得到两种硝化产物。试写出化合物 A,B,C,D 的结构。（四川大学 2001 年试题）
5. 有 A,B,C,D,E 五个化合物,分子式都为 $C_7H_{14}O_2$,其中 A 容易与 Lucas 试剂 $ZnCl_2$/HCl 反应,也与 Tollens 试剂反应(银镜反应),A 脱水后再用臭氧氧化,水解产物都可发生碘仿反应。B 也易与 Lucas 试剂反应,但 B 脱水后经臭氧化水解产物却不与 Tollens 试剂反应。C 与 D 的红外光谱表示有酯羰基。核磁共振谱表明 C 只有三种不同的氢且羧基氧上连有乙基,D 则有四种不同的氢。D 的水解产物之一与 Tollens 试剂反应。而 E 经酸催化水解得二醇及正丁醛,试写出 A,B,C,D,E 的结构式。

（四川大学 2001 年试题）

2.5 习题参考答案

2.5.1 命名或写出结构式

1. 甲基异丙基醚 2. 烯丙基苄基醚 3. 12-冠-4 4. *E*-2-甲基-3-氯-2,5-庚二烯-4-醇

5. 间甲氧基苯磺酸 6. 7-甲基-5-羟基-双环[3.2.1]辛-2-烯 7. (2*R*,3*S*)-3-溴-2-丁醇 8. 

2.5.2 完成反应式

1. $(CH_3)_3C\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CH_3$, $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$ 2. CH_3I, (邻甲氧基苯乙酮结构: OCH_3, O, CH_3) 3. (结构: $-O-$, O_2N, $-NO_2$)

4. $(CH_3)_3COK$, $BrCH_2CH_3$　5. Cl , CN　6. $CH_3CH_2OH + CH_3I$　H H H H I I

7. O　8. O $(C_6H_5)_2$　9. $O{=}CH{-}CH_2C(CH_3)_2{-}CH{=}CH_2$　10. $CH_3C{\equiv}C{-}CH_2CH_2OH$

11. CH_3, HO—H, $CH_2C_6H_5$, H—OH, CH_3, $CH_2C_6H_5$　12. $CH_3CH(OC_2H_5){-}CH_2OH$　13. O H

14. H_3C—Cl　15. H_3C CH_3 H_3C O OH CH_3　16. $CH_3\overset{O}{\|}CCH_3$, OMgX , OH , Cl

17. $(CH_3)_2C{=}CH_2$, CH_3I　18. $HO{-}CH_2C(CH_3)(OH){-}CH_2OC_2H_5$, CH_2O, $CH_3COCH_2OCH_2CH_3$

19. $CH_3CH_2CH(CH_3)\overset{O}{\|}CCH_3$　20. $OCOCH_2CH_3$, Br , OH, Br, $COCH_2CH_3$　21. O

22. HO—OH　23. OMe　24. CH_3, Cl , CH_3, CN　25. O OR

26. MgBr , CH_2CH_2OH , CH_2CH_2Br , CH_2CH_2MgBr , OH

27. H CH_3 $C_6H_5H_2C$ Cl　28. ONa CH_3 , $(CH_3)_2SO_4$, OH CH_3 , CH_3I　29. OH CH_3 CH_2　30. OH ,

O , N—OH　31. PCl_5, $(CH_3)_3CMgCl$, CO_2/H_3^+O　32. O CH_3 OH　33. $CH_3C(Cl){=}CHCH_2OH$

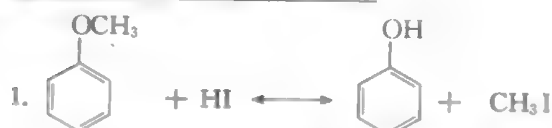
34. $(CH_3)_2CO$, CH_2O　35. CH_3 OH CH_3 ,　36. NO_2 OH Cl　37. H_3C OH H H_5C_2 CH_3 OCH_3

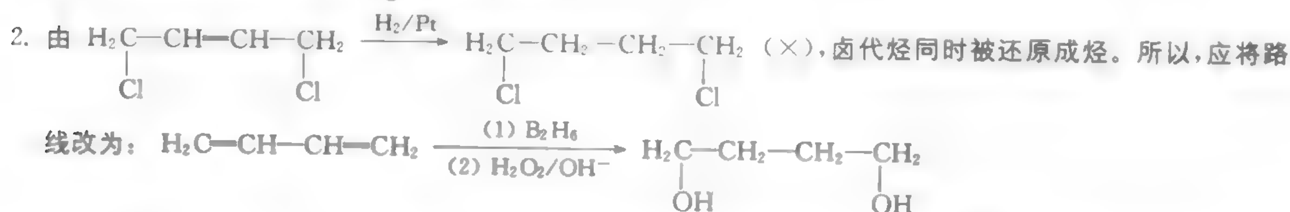
38. OH OH $CH(CH_3)_2$　39. O H CH_3 OH OH H , O H CH_3 O

2.5.3 选择题和填空题

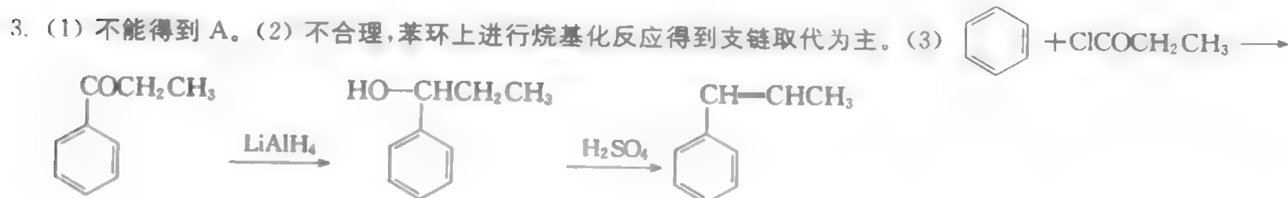
1. C 2. (2),(3),(5),(6) 3. C 4. A 5. A>B>C>D 6. C>B>D>A 7. (2)<(1)<(3) 8. A 9. C 10. C 11. A>B>C>D 12. C>B>A>D>E 13. B 14. D 15. C>D>A>B 16. B>A>C>D 17. D 18. 反式>顺式 19. C>B>A 20. D>B>A>C 21. A>B>C 22. A>B>C>D

2.5.4 简答题

1. 

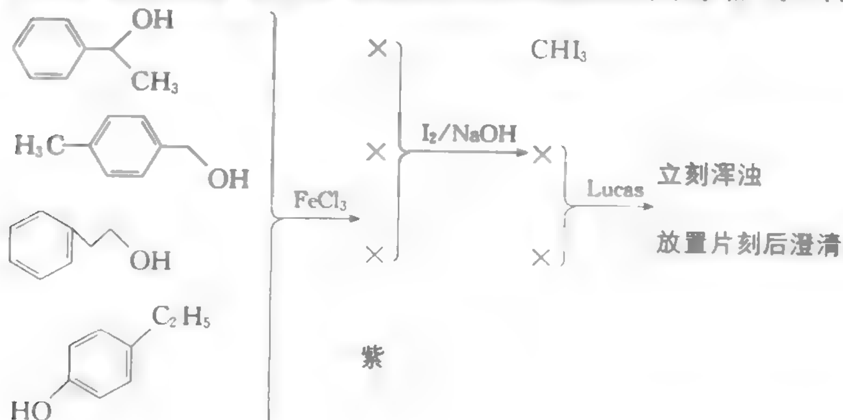
2. 

（×），卤代烃同时被还原成烃。所以，应将路线改为：



3. (1) 不能得到 A。(2) 不合理，苯环上进行烷基化反应得到支链取代为主。(3) 苯 $+ClCOCH_2CH_3 \longrightarrow$ （$COCH_2CH_3$ 取代苯）$\xrightarrow{LiAlH_4}$（$HO-CHCH_2CH_3$ 取代苯）$\xrightarrow{H_2SO_4}$（$CH=CHCH_3$ 取代苯）

2.5.5 鉴别题

1. Tollens 试剂，羰基试剂，$FeCl_3$。
2. $FeCl_3$，pH 试纸（或羰基试剂）。
3. Lucas 试剂。
4. 先加羰基试剂，分出醛酮，用 Tollens 试剂鉴出醛；加 $I_2/NaOH$，鉴出甲基酮，2-丁醇，3-戊醇；有 CHI_3 沉淀析出的是 2-丁醇。
5. 苯酚加 $FeCl_3$ 显色，2-丁烯-1-醇能使 Br_2/CCl_4 褪色，1-丁醇加 Na 有氢气，醚溶于冷浓 H_2SO_4。
6. 与 $FeCl_3$ 显色是苯酚，加 Lucas 试剂放置片刻变浑浊的是环己醇，加 H_2SO_4、HNO_3 有油状物生成的是苯甲醚。
7. 

2.5.6 机理题

1. $\xrightarrow{H}$ $\xrightarrow{-H_2O}$ $\longrightarrow$ $\xrightarrow{-H^+}$ + (E1)

少

2. OH, CH_3 $\xrightarrow{H}$ OH_2^+, $-CH_3$ $\xrightarrow{-H_2O}$ CH_3 ---→ H, + ---→

3. OH $\xrightarrow{HBr}$ OH, + $\longrightarrow$ OH $\xrightarrow{-H^+}$ O

4. Ph, Ph, O, H^+ $\longrightarrow$ Ph, Ph, C^+, OH, H $\xrightarrow{-H^+}$ Ph, Ph, OH $\rightleftharpoons$ Ph_2CHCHO

5. OH $\xrightarrow[(2)\ -H_2O]{(1)\ H^+}$ + $\longrightarrow$ +, H $\xrightarrow{-H^+}$

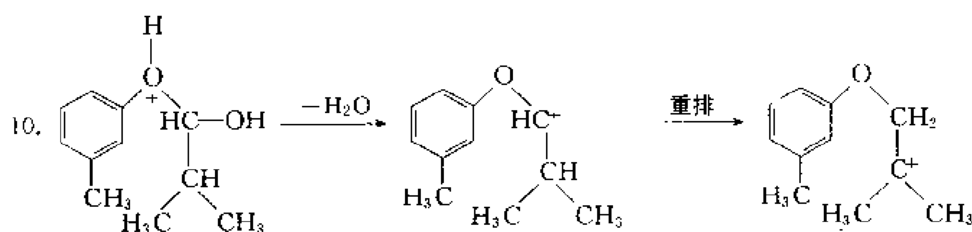
6. $OCH_2CH=CH_2$ $\xrightarrow{\triangle}$ [O] 过渡态 $\longrightarrow$ OH $\xrightarrow{+H^+}$ ÖH, H $\xrightarrow{-H^+}$ O, $-CH_3$

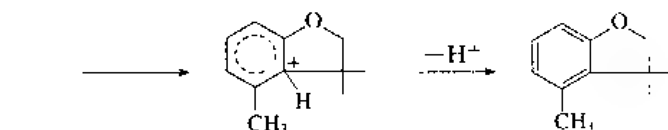
7. CH_2 $\xrightarrow{H^+}$ + $\longrightarrow$ + $\xrightarrow{H_2O}$ H_2^+O $\xrightarrow{-H^+}$ HO

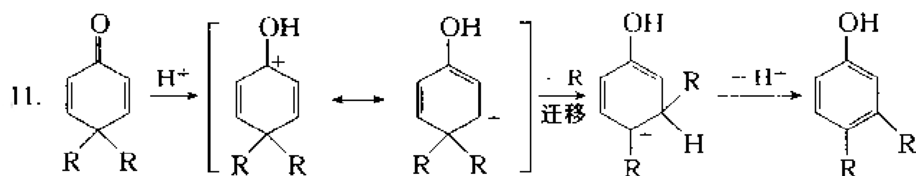
8. O^-, H, O, O $\longrightarrow$ [O, O, O, CH_2^- ≡ O, O, $^-CH_2$, O] ---→ O, H, H, O, O $\xrightarrow{OH}$ O, O

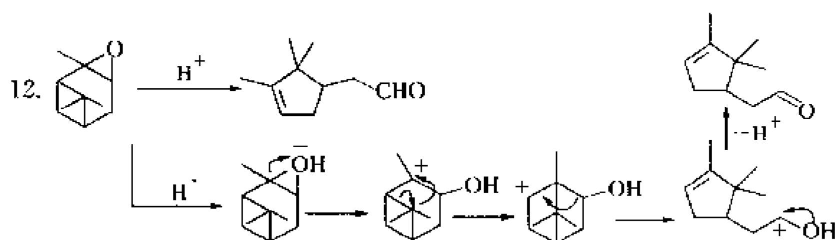
9. O, O, O $\underset{}{\overset{互变异构}{\rightleftharpoons}}$ HO, O, O $\xrightarrow{3,3\sigma迁移}$ HO, O, CH_3, O ≡ O, O, O—H

$\xrightarrow{CO_2}$ OH $\underset{}{\overset{互变异构}{\rightleftharpoons}}$ O

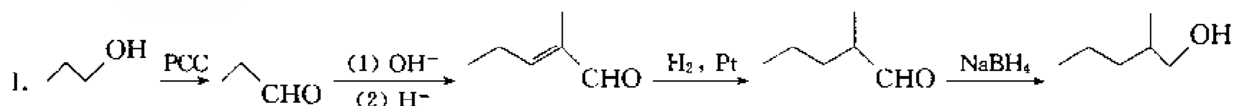


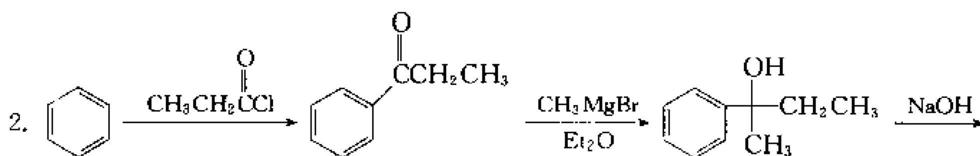


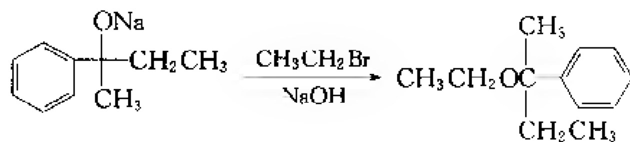


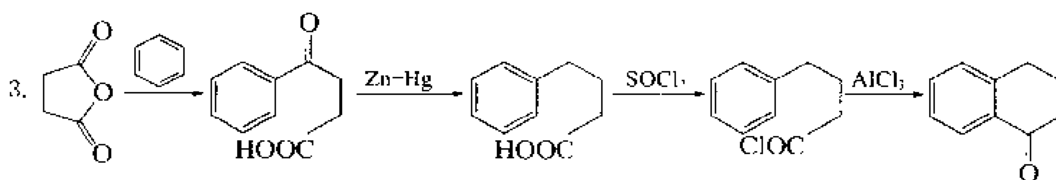


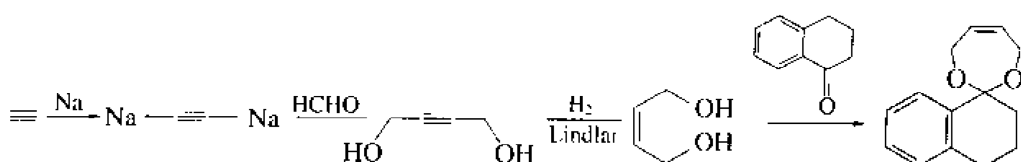
2.5.7 合成题



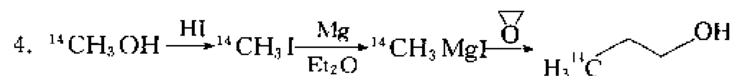


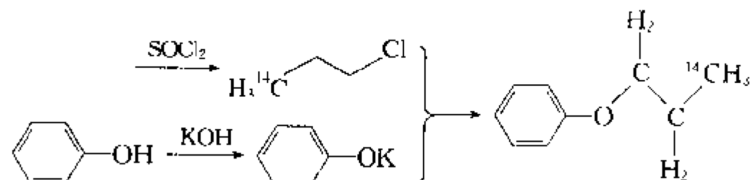




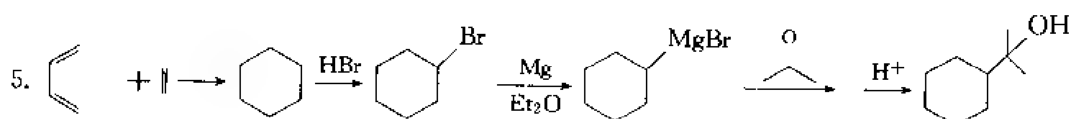


4.

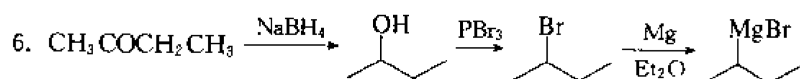


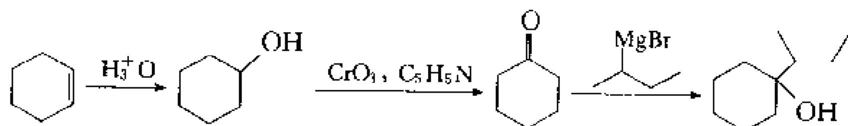


5.

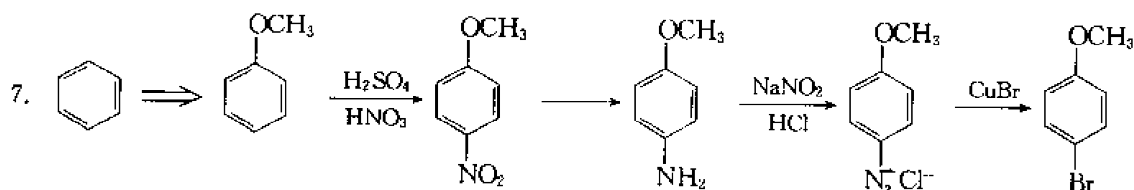


6.

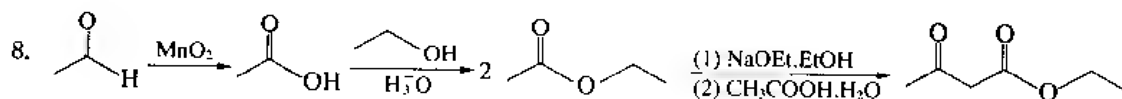


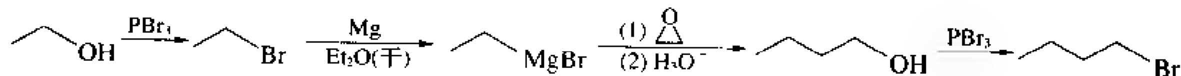


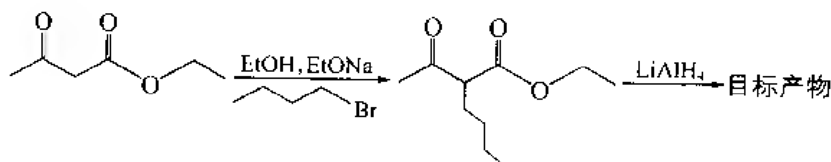
7.



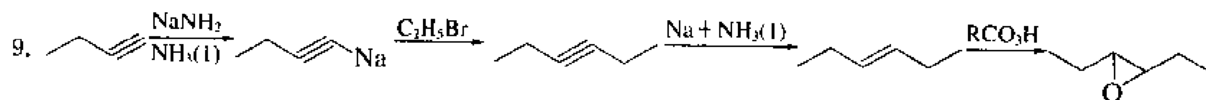
8.



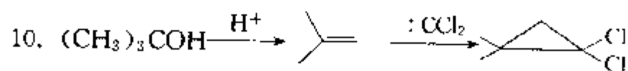


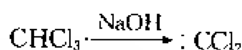


9.



10.





2.5.8 结构推断题

1. A. HO CH_3 B. C. H_3C $(CH_2)_5C$ H O O D. H_3C $(CH_2)_5CH{=}CHCO_2H$ O

2. A. O CH_3 CH_2 B. OH CH_3 C. O Ph O CH_3

3. A. $CH(OH)CH_3$ B. $COCH_3$ C. COOH

4. A. OH $CHCH{=}CH_2$ B. $CH{=}CHCH_2OH$ C. D.

5. A. O OH H B. OH O C. O O D. H O O E. O O

3 含氧化合物——醛和酮

3.1 基本内容概述

3.1.1 醛、酮的制备

1. 醇的氧化

伯醇：



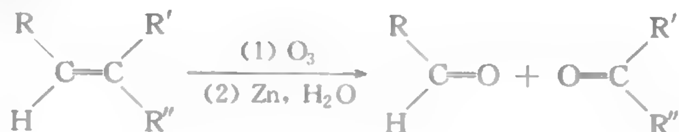
$$RCH_2OH \xrightarrow{[O]} RCH_2CHO \xrightarrow{[O]} RCH_2COOH$$

仲醇：

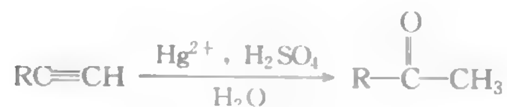


常用氧化剂	特征
$KMnO_4$，$Na_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ 等为强氧化剂	伯醇氧化成羧酸 仲醇氧化成酮
CrO_3/吡啶，$(t-BuO)_3Al$/丙酮 （温和氧化剂）	可使伯醇氧化成醛 保留分子中双键
新制 MnO_2 （非常温和）	仅氧化烯丙基醇和苄基醇 保留分子中双键和其他羟基

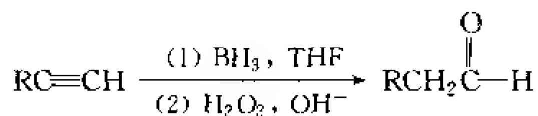
2. 烯烃的臭氧化反应



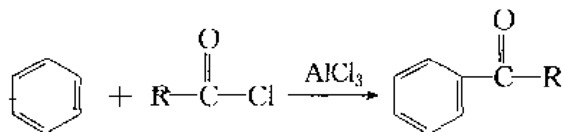
3. 炔烃水合



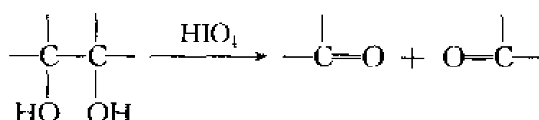
4. 炔烃的硼氢化-氧化



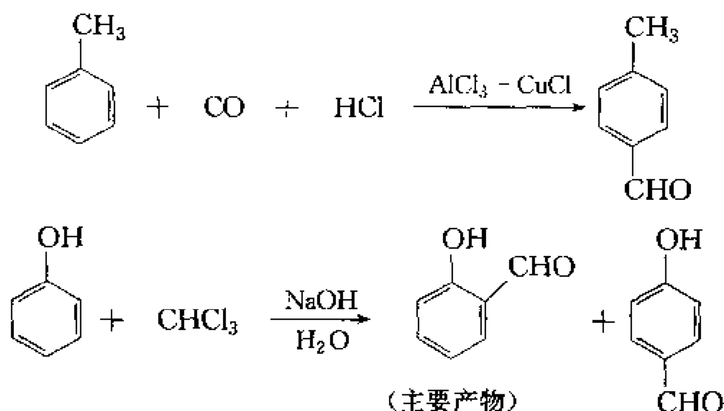
5. 傅克酰基化



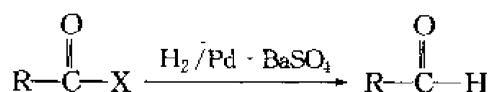
6. 邻二醇的高碘酸氧化



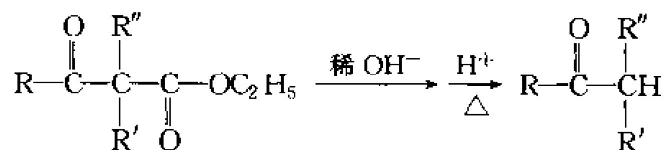
7. 芳香族化合物的甲酰化反应



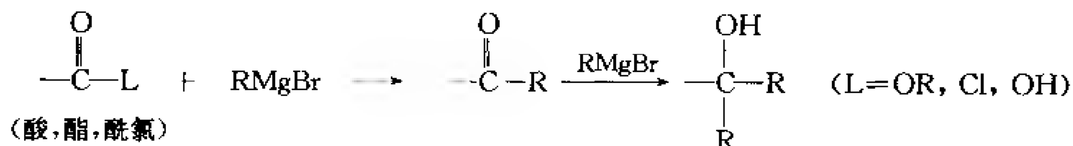
8. 羧酸衍生物的还原



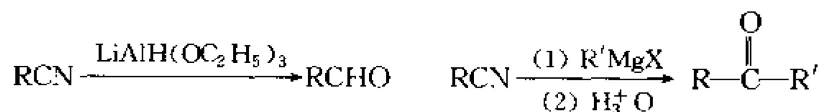
9. β-酮酸酯的酮式分解



10. 羧酸衍生物与有机金属化合物反应



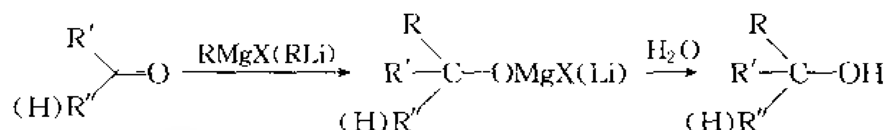
11. 由腈制备醛酮



3.1.2 醛、酮的反应

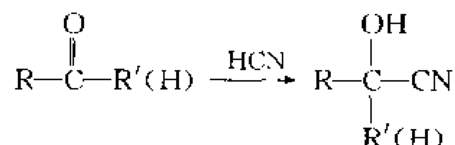
1. 羰基的加成反应

(1) 与格氏试剂加成

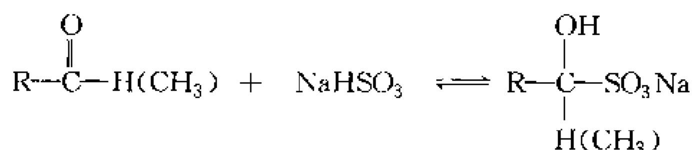


与甲醛反应生成伯醇，与醛反应生成仲醇，与酮反应生成叔醇。

(2) 与氢氰酸加成

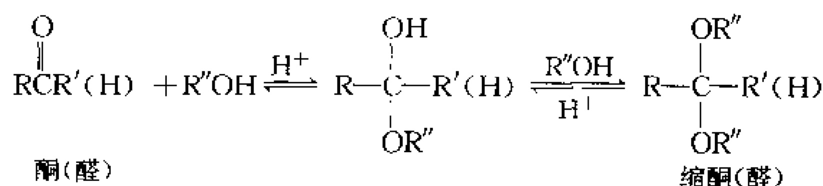


(3) 与亚硫酸氢钠加成

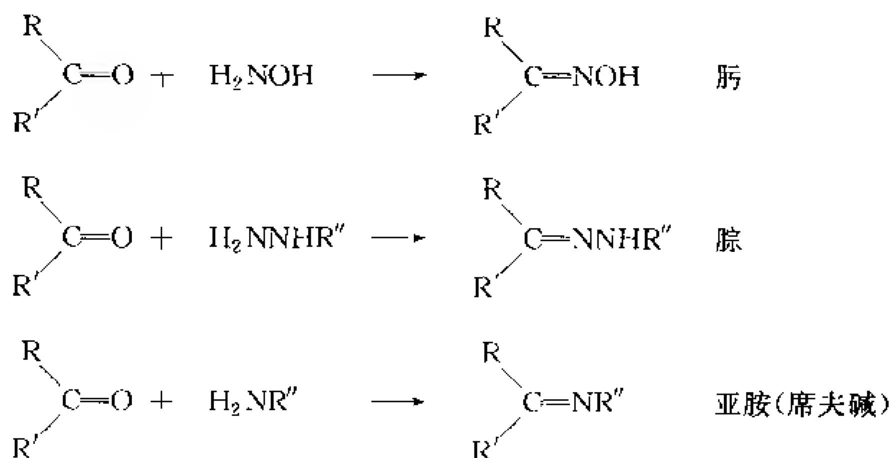


醛、脂肪族甲基酮和低级环酮能与 $NaHSO_3$ 加成，非甲基酮和苯乙酮不反应。

(4) 与醇的亲核加成

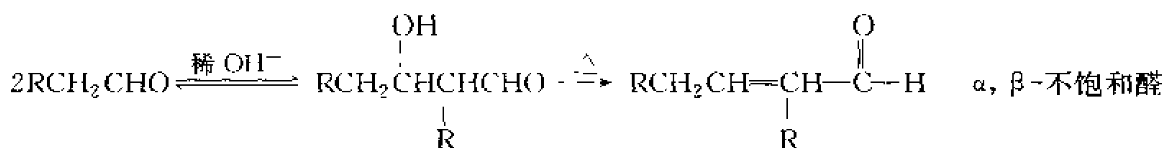


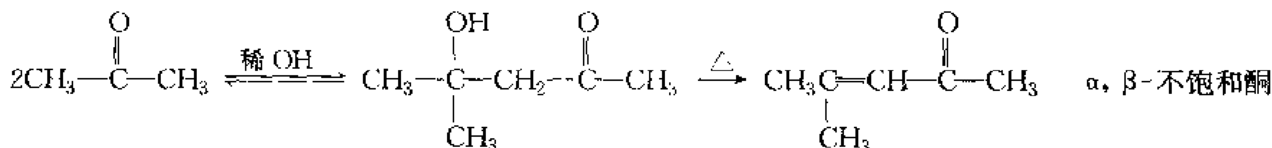
(5) 与氨的衍生物反应



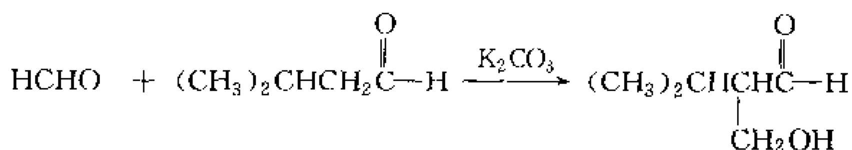
2. 醛酮 α-位上的反应

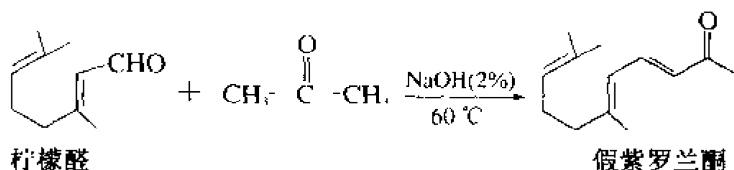
(1) 羟醛缩合反应





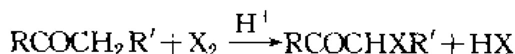
交叉羟醛缩合：





醛羰基的活性较大，所以酮的 α-碳加到醛的羰基碳上。

(2) 卤化反应和卤仿反应



酸催化通过控制条件(如卤素量、温度等)，可停留在一卤代物。

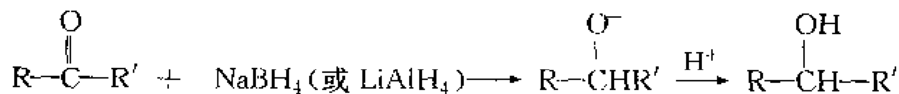


碱催化时，卤代反应速度快，有$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$结构的醛、酮均能生成三卤代产物，在碱作用下分解为卤仿和羧酸盐，此反应称卤仿反应。

能氧化成 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ 结构的醇 $CH_3-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-R(H)$ 也能生成卤仿反应。

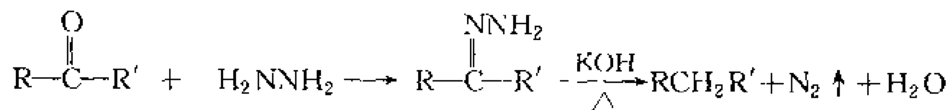
3. 醛酮的还原反应

(1) 还原到醇

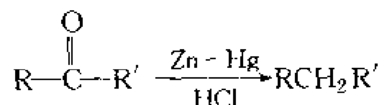


(2) 还原到烃

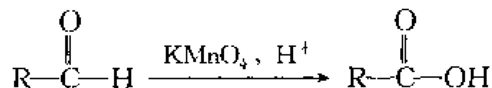
Wolff-Kishner-黄鸣龙反应

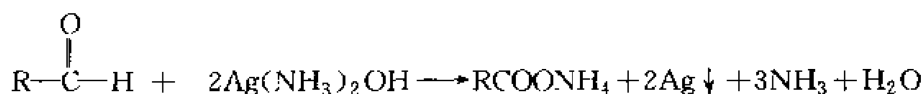


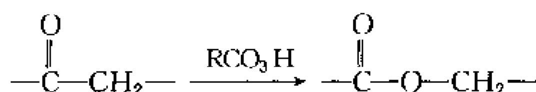
Clemmeson 反应



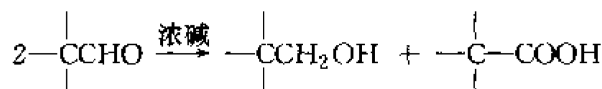
4. 醛酮的氧化反应



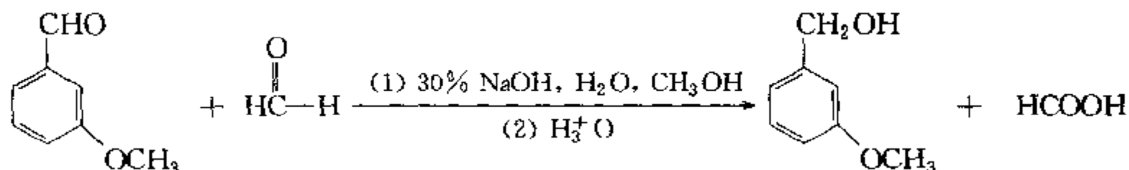




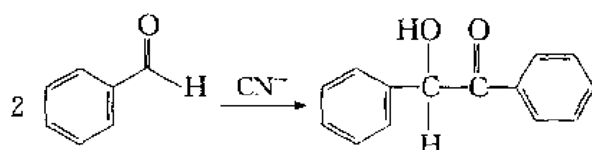
5. Cannizzaro 反应(歧化反应)



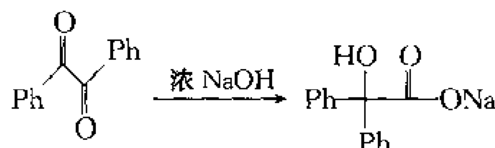
无 α-H 的醛,一分子氧化成羧酸,另一分子还原成伯醇。如其中一种是甲醛,由于甲醛极易氧化总是生成甲酸,而其他的醛被还原。



6. 安息香缩合



7. 二苯乙醇酸重排反应



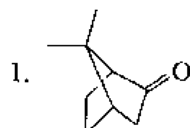
3.2 历年考研试题精选

3.2.1 命名或写出结构式

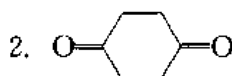
脂肪族醛、酮命名时,以含羰基的最长碳链为主链,主链编号以靠近羰基一端开始。芳香族醛、酮

命名时，常把脂链作为主链，芳环作为取代基，结构较简单的酮还经常用羰基两旁烃基的名称来命名。

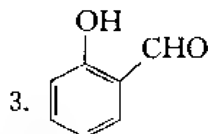
例如：

1.  （浙江工业大学 2003 年试题）

［解答］ 7,7-二甲基-双环[2. 2. 1]-2-庚酮

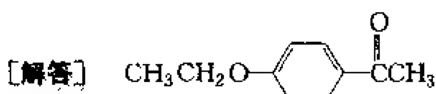
2.  （中国石油大学 2003 年试题）

［解答］ 1,4-环己二酮

3.  （南开大学 2005 年试题）

［解答］ 水杨醛。

4. 对乙氧基苯乙酮 （浙江大学 2004 年试题）

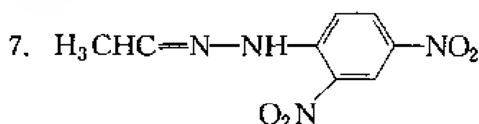
［解答］ 

5. 螺[2. 5]-6-辛酮 （河北工业大学 2002 年试题）

［解答］ 

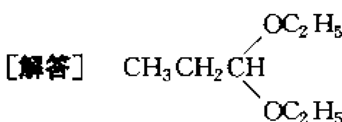
6. 写出柠檬醛 （结构式：CHO） 的系统名称 。 （北京理工大学 2005 年试题）

［解答］ 3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛。

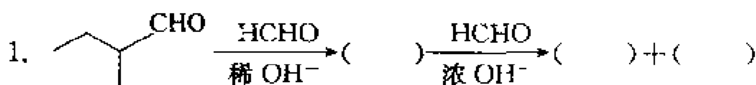
7.  （华南理工大学 2000 年试题）

［解答］ 乙醛-2,4-二硝基苯腙

8. 丙醛缩二乙醇 （江南大学 2003 年试题）

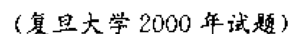
［解答］ 

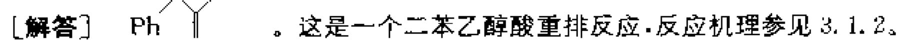
3.2.2 完成反应式

1.  （北京理工大学 2005 年试题）

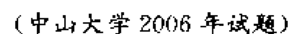
［解答］ （CHO，CH_2OH）, $HCOO^-$，（CH_2OH，CH_2OH）。第一步羟醛缩合；第二步发生歧化反应，有供电子基的醛易被还原。

2. $PhCOCHO \xrightarrow{NaOH}$ (　　　　)


（复旦大学 2000 年试题）


［解答］ $PhCH(OH)COONa$。这是一个二苯乙醇酸重排反应，反应机理参见 3.1.2。

3. 环己酮 + $ClCH(CH_2CH_3)COOEt \xrightarrow{EtONa}$ (　　)


（中山大学 2006 年试题）


［解答］ 2-乙基-2-乙氧羰基-1-氧杂螺[2.5]辛烷（环氧化合物，CO_2Et，CH_2CH_3）。$Cl-\bar{C}(CH_2CH_3)-COOEt$ 对环已酮亲核加成后再发生分子内 S_N2 反应。机理如下：

$Cl-\bar{C}(CH_2CH_3)-COOEt$ + 环己酮 ⟶ （氧负离子中间体，COOEt，CH_2CH_3，Cl） ⟶ （环氧产物，COOEt，CH_2CH_3）

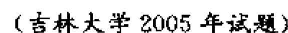
4. $p-CH_3C_6H_4CHO+Ac_2O \xrightarrow[\triangle]{CH_3COONa}$ (　　　　)


（复旦大学 2000 年试题）

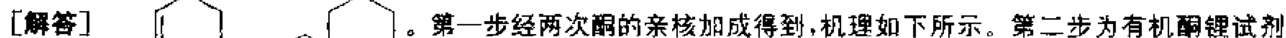
［解答］ $p-CH_3C_6H_4CH{=}CHCOONa$。此反应 Perkin 反应，机理如下：

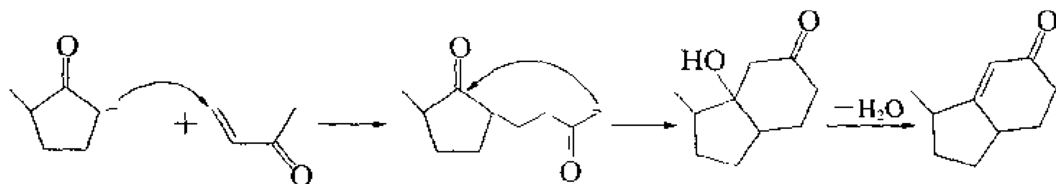
$(CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3COONa} \bar{C}H_2C(O)OC(O)CH_3 \xrightarrow{H_3C-C_6H_4-CHO} H_3C-C_6H_4-CH(O^-)-CH_2-C(O)-O-C(O)CH_3 \xrightarrow{-CH_3COO^-}$ 产物

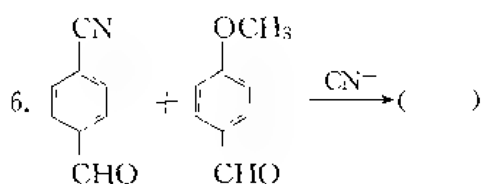
5. 2-甲基环戊酮 + 甲基乙烯基酮 $\xrightarrow{OH^-}$ (　　) $\xrightarrow{(CH_2{=}CH_2)_2CuLi}$ (　　)


（吉林大学 2005 年试题）

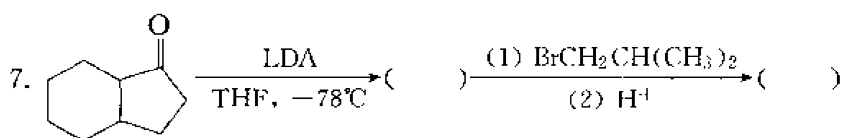
［解答］ （双环烯酮），（乙烯基加成产物）。第一步经两次酮的亲核加成得到，机理如下所示。第二步为有机酮锂试剂


与 α,β-不饱和酮的 1,4-加成反应，而有机锂试剂和格氏试剂与 α,β-不饱和酮的反应主要生成 1,2-加成产物。

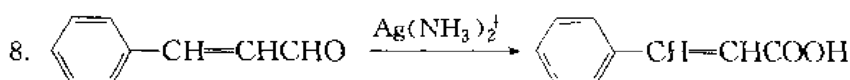


6.  $\xrightarrow{CN^-}$ (　　)　　（吉林大学 2005 年试题）

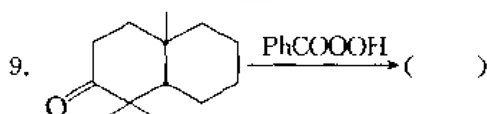
［解答］ $H_3CO-C_6H_4-CH(OH)-C(=O)-C_6H_4-CN$。安息香缩合反应，反应机理见 3.3.1。

7. 　　（中山大学 2006 年试题）

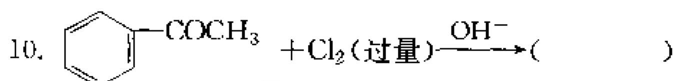
［解答］ OLi，$-CH_2CH(CH_3)_2$。

8. 　　（浙江大学 2002 年试题）

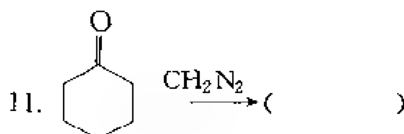
［解答］ $C_6H_5-CH=CHCOOH$。银氨溶液为弱氧化剂，只能将醛氧化成羧酸，不能氧化成酮，同时双键保留。

9. 　　（吉林大学 2005 年试题）

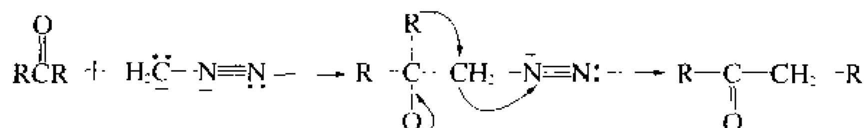
［解答］ 。过氧酸氧化酮形成酯，在易带正电荷的烷基一侧形成酯基。

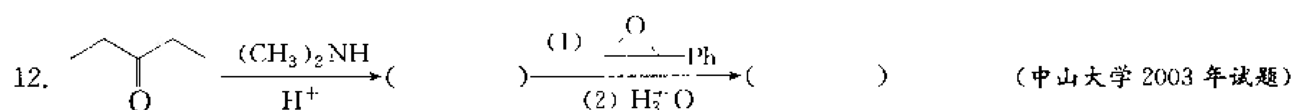
10. 　　（华中科技大学 2004 年试题）

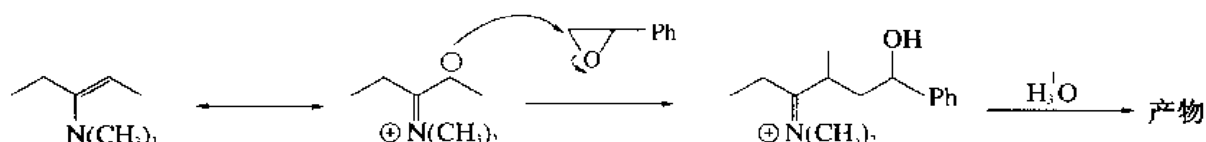
［解答］ $C_6H_5COO^-$ $+CHCl_3$。此反应为卤仿反应，含- CH_3 的醛、酮、伯醇、仲醇在 X_2/OH^- 条件下会发生三卤代进而生成卤仿，需要加以区别的是在酸性条件下，醛、酮的 α－H 只进行一卤代。

11. 　　（浙江大学 2004 年试题）

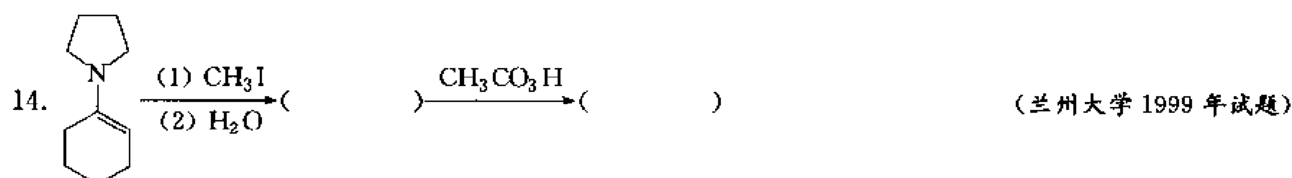
［解答］ 。重氮甲烷与醛酮反应生成多一个亚甲基的酮，机理如下：



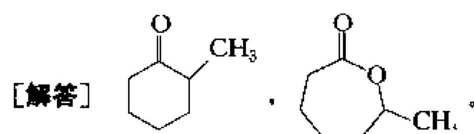


[解答] 。此题中第一步为含α-H的醛、酮和二级胺在酸催化下反应脱去一分子水，生成烯胺。由于烯胺的结构与烯醇负离子相似，在第二步中与环氧化合物在碱性条件下开环，负离子进攻环醚空间位阻小的一侧。

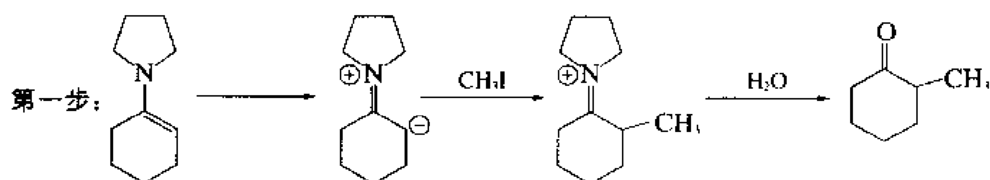


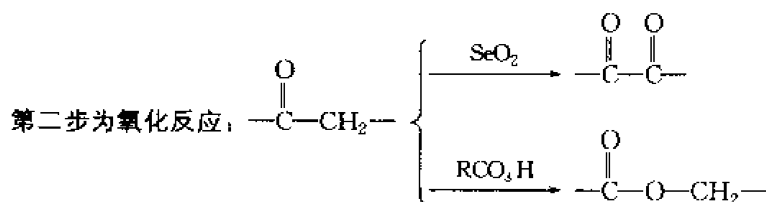


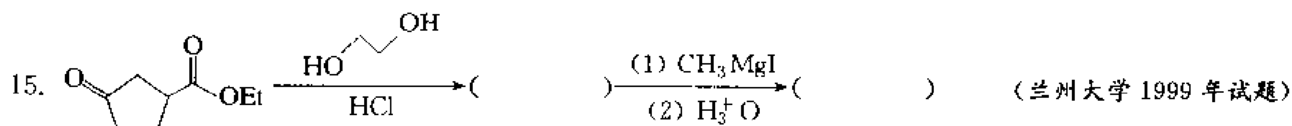
。考虑到羰基碳 sp^2 杂化，平面三角形，亲核试剂 CN^- 对 —C(=O)— 亲核加成时可以从平面上进攻，也可以从平面下进攻。



（兰州大学 1999 年试题）

[解答] 

第一步：

第二步为氧化反应：

15. （兰州大学 1999 年试题）

[解答] (2-(乙氧羰基)环戊酮缩乙二醇结构，OEt)，(3-(1-羟基-1-甲基乙基)环戊酮结构，$C(CH_3)_2-OH$)。第一步为生成缩醛、缩酮的反应，目的是保护羰基，防止与第二步的格氏试剂反应；第二步为格氏试剂与羧酸衍生物生成叔醇的反应，值得注意的是在酸性条件下，第一步生成的缩酮还原为原来的酮，以达到保护羰基的目的。

16. (3,4-二甲氧基苯甲醛，MeO，MeO，—CHO) + $CH_3CH_2NO_2$ $\xrightarrow[\text{甲苯}]{\text{NaOMe}}$ (　　) （复旦大学 2005 年试题）

[解答] (3,4-二甲氧基苯基—CH=C(NO_2)—CH_3 结构)。$CH_3CH_2NO_2$ 在碱作用下形成碳负离子，对醛基亲核加成后再脱去 1 分子水。

17. (环己酮) + $(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}CH_2CH_2CO_2Et$ $\xrightarrow{\text{NaH}}$ (　　) （复旦大学 2006 年试题）

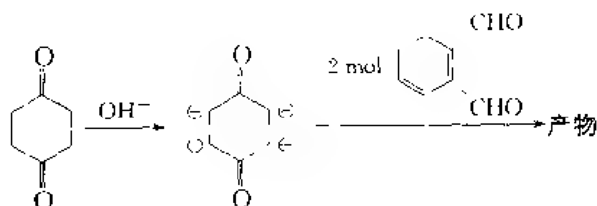
[解答] (亚环己基—CH—C(=O)—O—Et 结构)。$(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}CH_2CH_2CO_2Et$ 在 NaH 作用下形成 Wittig 试剂 $(EtO)_2P=CHCH_2COOEt$。

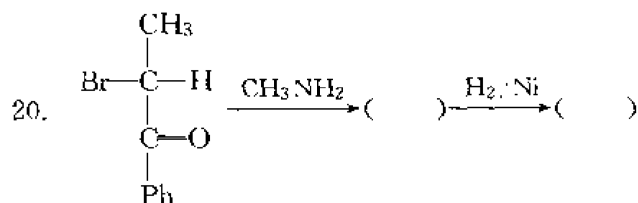
18. (苯酚，OH) + $CHCl_3$ $\xrightarrow{\text{NaOH}}\xrightarrow{H^+}$ (　　　) + (　　　)
（主产物） （中国石油大学 2004 年试题）

[解答] (邻羟基苯甲醛，OH，CHO)，(对羟基苯甲醛，OH，CHO)。由于甲酰氯和甲酸酐都不稳定，故用 Fridel－Crafts 酰化反应难以合成芳醛。苯酚与氯仿在碱性溶液中加热生成邻位及对位羟基醛的反应称为 Reimer－Tiemann 反应，产物一般以邻位为主，常用的碱性溶液是氢氧化钠、碳酸钾、碳酸钠水溶液。

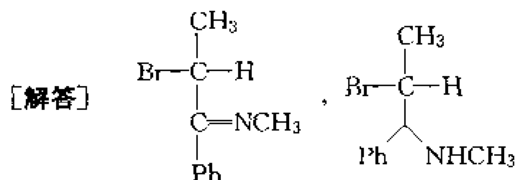
19. (1 mol)(1,4-环己二酮，O，O) +(2 mol)(邻苯二甲醛，CHO，CHO) $\xrightarrow{OH^-}$ (　　　) （南开大学 2002 年试题）

[解答] (双羟醛缩合产物结构：OH，O，OH，HC，CH，HC，CH，OH，O，OH)。此反应为羟醛缩合反应，生成 β-羟基醛。



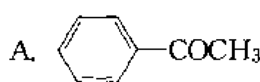
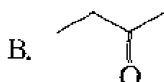
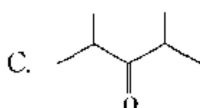
20. 

（四川大学 2006 年试题）

[解答] 

3.2.3 选择题和填空题

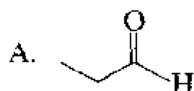
1. 下列化合物分别与 HCN 反应的活性大小(由大至小排列)(　　)。

A.  B.  C. 

（大连理工大学 2005 年试题）

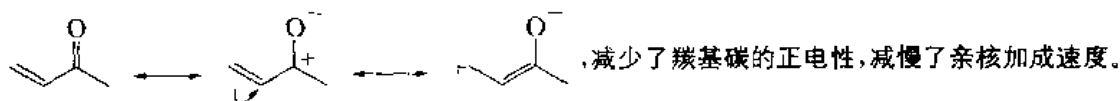
[解答] B>C>A。此题主要考虑亲核加成速度与羰基活性的关系(电子效应、位阻效应)，参看 3.3.1。

2. 下述化合物与 $NaHSO_3$ 反应速度大小次序(　　)。

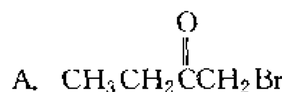
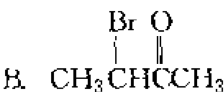
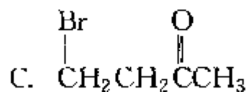
A.  B.  C. 

（南京工业大学 2004 年试题）

[解答] A > B > C。与 $NaHSO_3$ 反应为亲核加成，醛的反应速度大于酮，此外

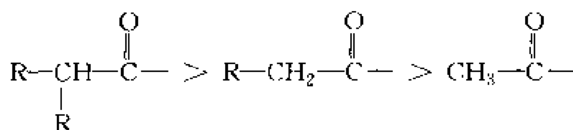
，减少了羰基碳的正电性，减慢了亲核加成速度。

3. 在酸性条件下，由 $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ 与 Br_2 反应，生成的一元溴代的主要产物是(　　)。

A.  B.  C.  D. 不起反应

（中国科技大学 2000 年试题）

[解答] B。在酸性条件下，醛、酮的 α-H 只进行一卤代，且反应速度为：



4. 浓碱作用下,化合物 $Ph-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CHO$ 将生成( )。

A. $Ph-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-COO^-$　B. $Ph-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CHO$　C. $PhCH_2COO^-$　D. $Ph-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-COO^-$

（吉林大学 2005 年试题）

[解答] D。二苯乙醇酸重排。

5. 下列化合物中画线 H 原子的酸性哪个最大?( )

A. 环戊基$-COC\underline{H}_3$　B. 环己烯基$-C\underline{H}_3$　C. 环戊基$-CH_2C\underline{H}_3$　（中山大学 2003 年试题）

[解答] A。因为 环戊基$-COCH_3$ $\xrightarrow{OH^-}$ 环戊基$-CO\bar{C}H_2$ 旁边 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 吸电子。

6. 下列负离子最稳定的是( )。

A. 环己酮α-碳负离子　B. 1,3-环己二酮2-位碳负离子　C. 2-甲基-1,3-环己二酮2-位碳负离子　（大连理工大学 2004 年试题）

[解答] B。B,C 均为β-二羰基化合物,负离子两端各有一个 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 吸电子,C 中 $-CH_3$ 供电子。

7. 将 $CH_3CH=CHCH_2COCH_3$ 转化为 $CH_3CH=CHCH_2-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH_3$,不可使用的试剂为( )。

A. $NaBH_4$　B. $Al[OCH(CH_3)_2]_3/(CH_3)_2CHOH$

C. H_2/Pd　D. $LiAlH_4$　（郑州大学 2006 年试题）

[解答] C。Pd 催化氢化,双键还原。

8. 下列化合物中,哪个可发生歧化反应——坎尼查诺(Cannizzaro)反应?( )

A. $CH_3CH_2CH_2CHO$　B. $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$

C. $C_6H_5CH_2CHO$　D. $(CH_3)_3CCHO$　（四川大学 2003 年试题）

[解答] D。只有不含 α-H 的醛在浓 OH^- 条件下才能发生 Cannizzaro 反应。

9. 下列化合物中不能与 2,4-二硝基苯肼反应的化合物是( );不能发生碘仿反应的是( );不能发生银镜反应的含羰基化合物是( );不能发生自身羟醛缩合反应的含羰基化合物是( )。

A. HCHO　B. CH_3CHO　C. $CH_3\underset{OH}{CH}CH_3$　D. $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

（四川大学 2003 年试题）

［解答］ C，A，D，A。醛、酮与苯肼反应脱去一分子水生成腙；甲基醛、甲基酮或含甲基的伯醇、仲醇能发生碘仿反应；醛有银镜反应，酮无银镜反应；能发生自身羟醛缩合反应的羰基化合物必须有 α－H。

3.2.4 简答题

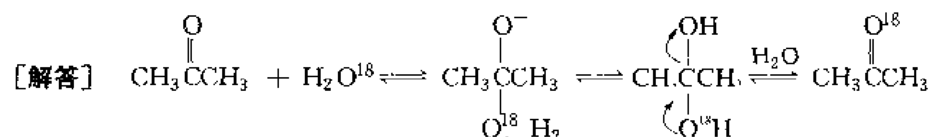
1. 简要解释下列现象：C═C 双键易发生亲电加成，而 C═O 双键易发生亲核加成。

（中国石油大学 2000 年试题）

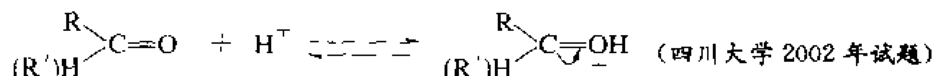
［解答］ 烯烃碳原子对 π 电子云的束缚较小，使烯烃具有供电性能，易受到带正电或带部分正电荷的亲电试剂进攻，易发生亲电加成。（C═O）由于氧的电负性强，碳氧双键中电子云偏向于氧，带部分正电荷的碳易被带负电荷或带部分未共用电子对的基团或分子进攻，从而发生亲核加成。

2. 解释下列现象：将一般的丙酮置于含^{18}O的水中，可以得到含^{18}O的丙酮。

（华东理工大学 2003 年试题）

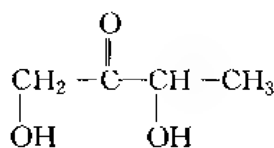
［解答］ 

3. 为什么醛、酮和氨衍生物进行反应时，在微酸性（pH≈3.5）反应速度最大？而碱性和较高的酸性条件则使反应速率降低？

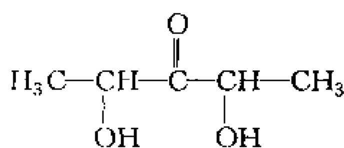
 （四川大学 2002 年试题）

［解答］ 酸性条件下增加了羰基碳的正电性，加快亲核加成反应速度，但是由于氨衍生物具有碱性，可以与酸成盐，如羟胺盐酸盐（$NH_2OH \cdot HCl$），盐中氮原子上的未共用电子对已与质子结合而失去亲核能力，所以必须调节溶液的 pH 值，使之微酸性（pH＝3.5），使反应溶液的酸度既能使一部分羰基质子化，又不至于使氨衍生物生成盐而失去亲核能力。

4. 下列化合物 P 和 Q，P 可与 Tollens 试剂反应而 Q 不可，为什么？

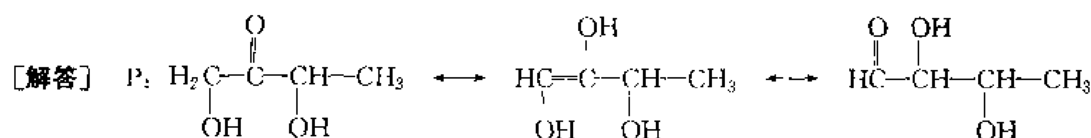


P



Q

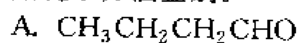
（南开大学 2004 年试题）

［解答］ P： 

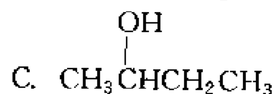
P 可以互变成醛，因而 P 可以与 Tollens 试剂反应。

3.2.5 分离与鉴别题

1. 用化学方法鉴别。



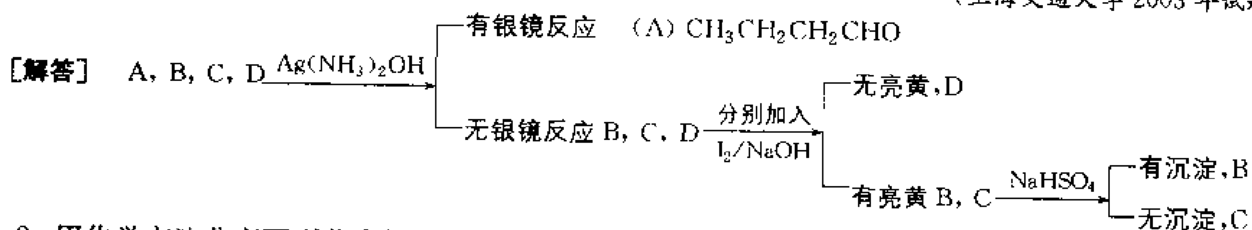




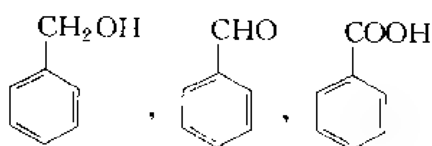


（上海交通大学 2003 年试题）

［解答］

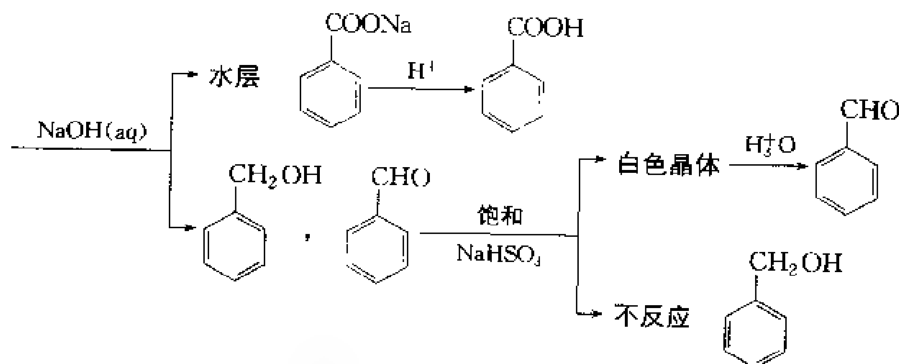


2. 用化学方法分离下列化合物。

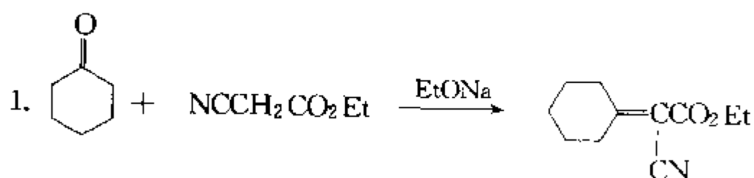


（中国石油大学 2000 年试题）

［解答］

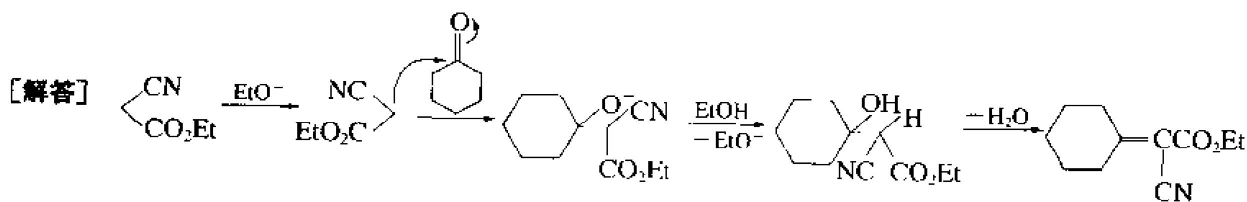


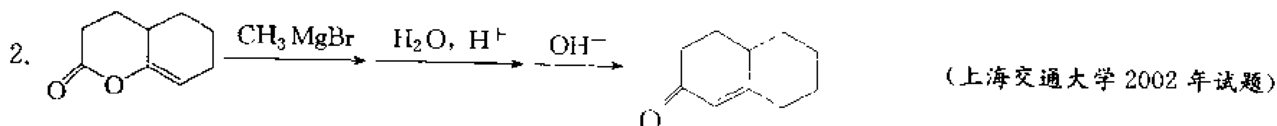
3.2.6 机理题



（兰州大学 2005 年试题）

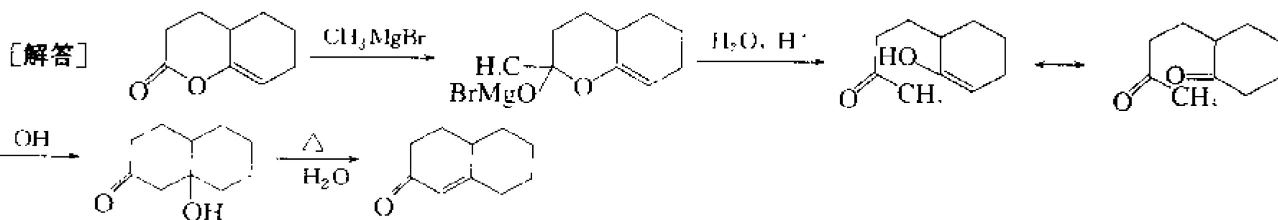
［解答］

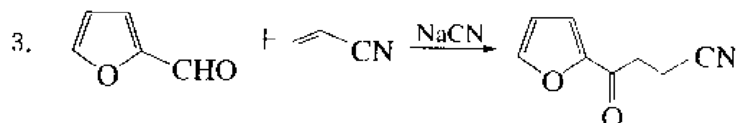




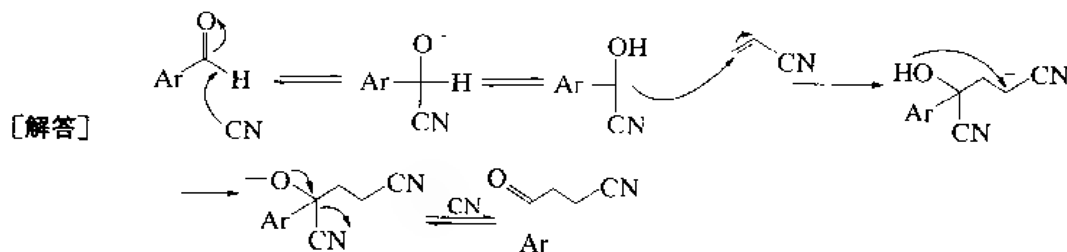
（上海交通大学 2002 年试题）

［解答］



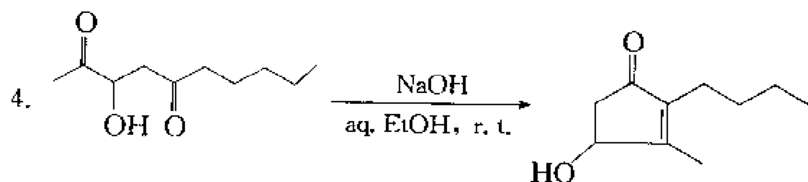


3.

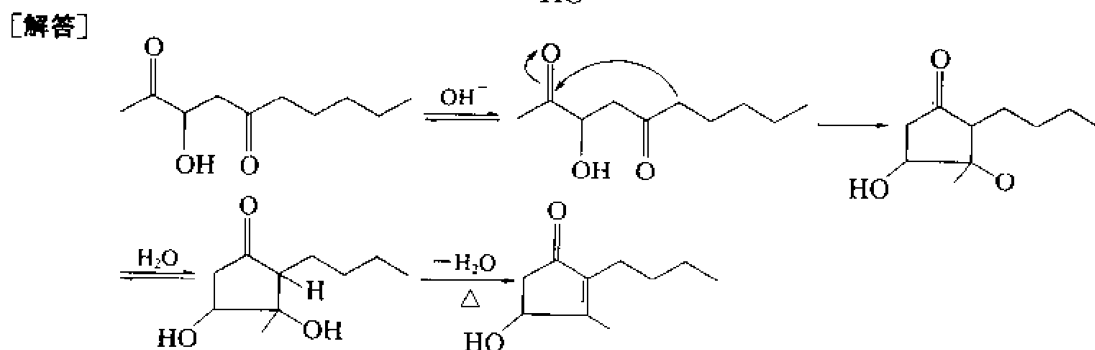


（复旦大学 2005 年试题）

［解答］

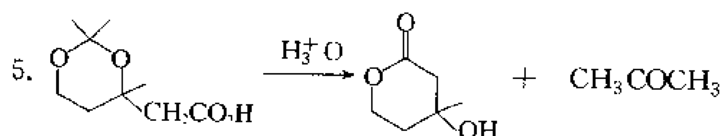


4.

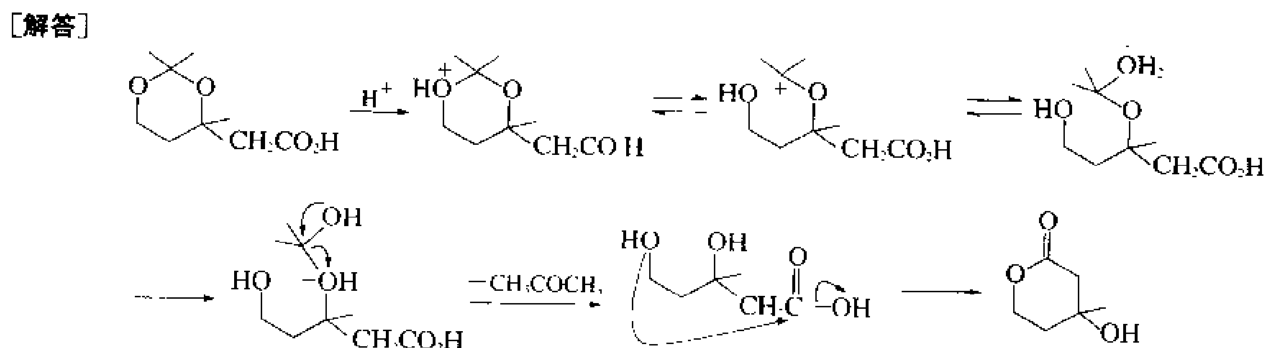


（清华大学 2005 年试题）

［解答］

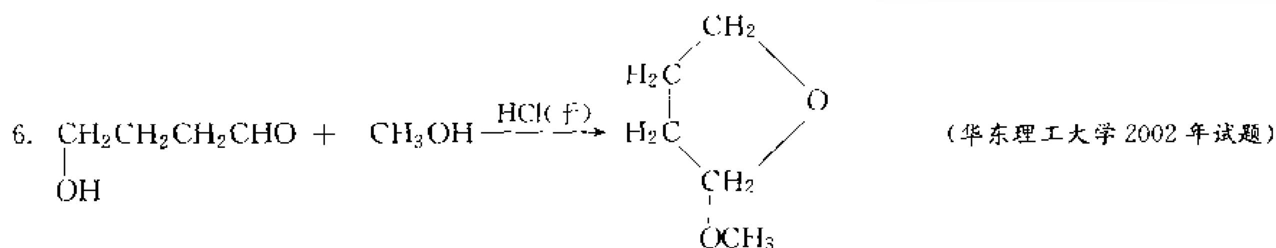


5.



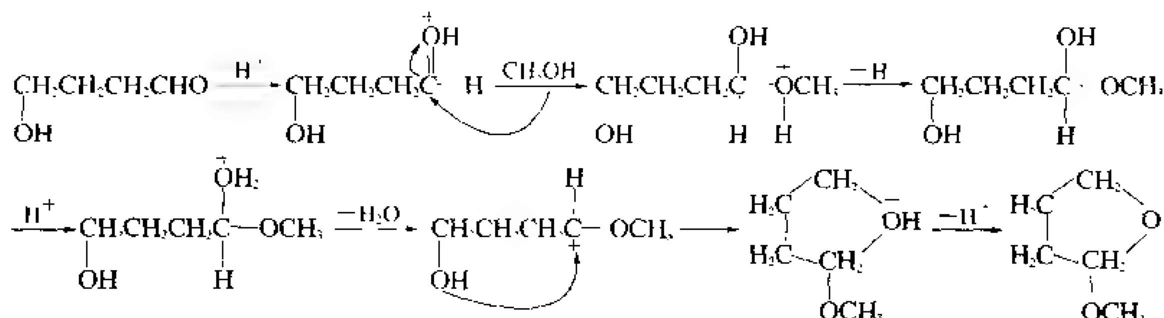
（华东理工大学 2004 年试题）

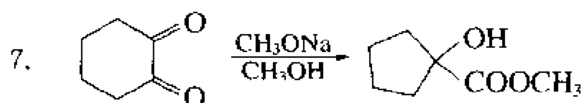
［解答］



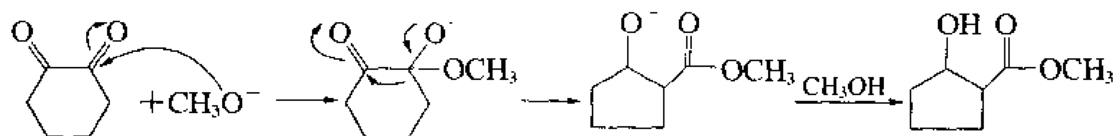
（华东理工大学 2002 年试题）

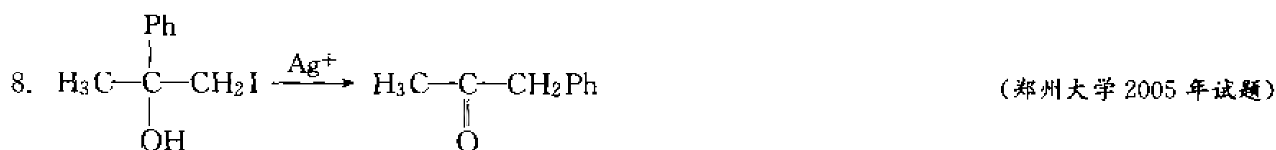
［解答］



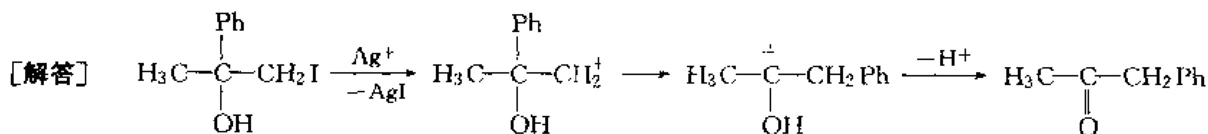


［解答］

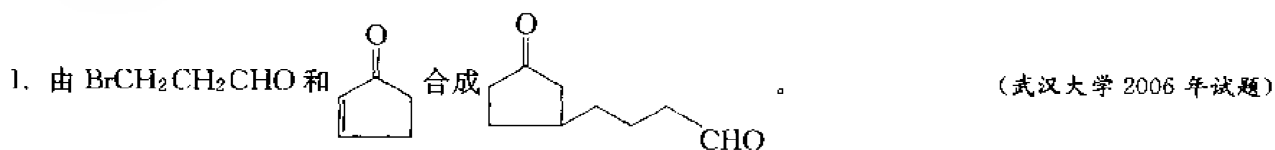




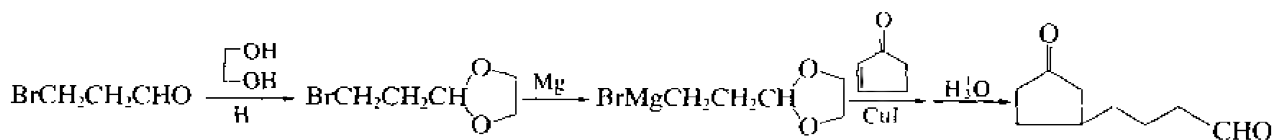
（郑州大学 2005 年试题）

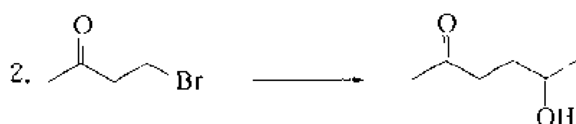


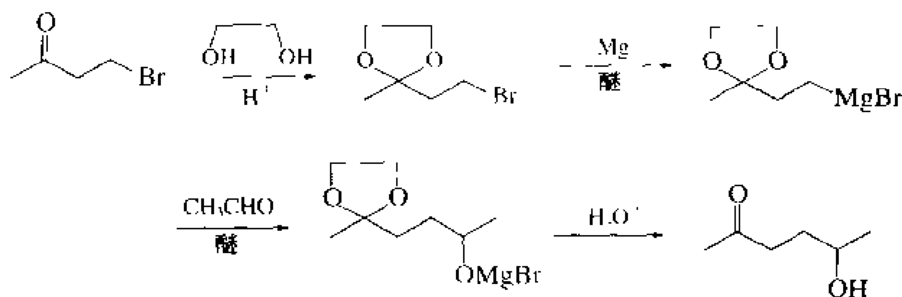
3.2.7 合成题

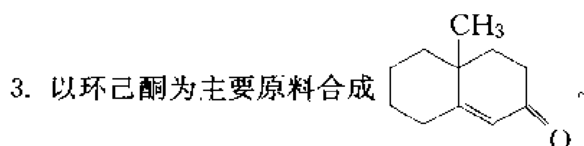
1．由 $BrCH_2CH_2CHO$ 和  。（武汉大学 2006 年试题）

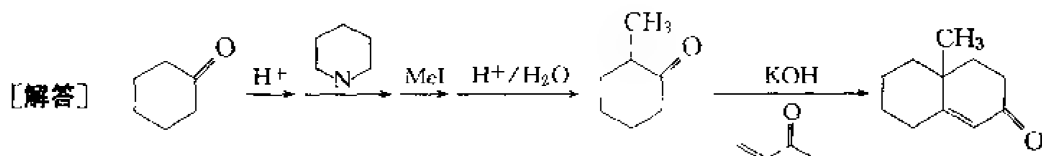
［解答］

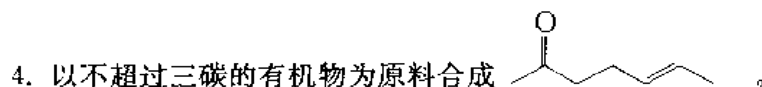


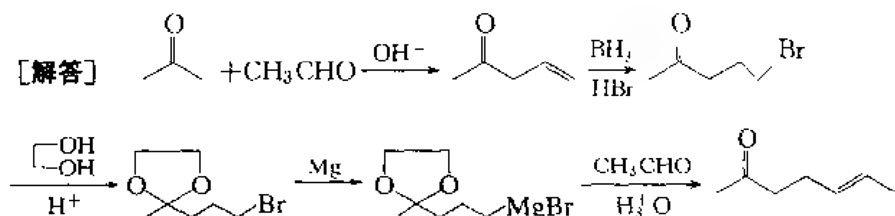
2. 
（上海交通大学 2004 年试题）

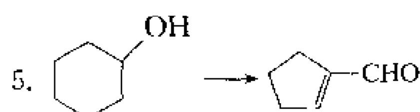
［解答］


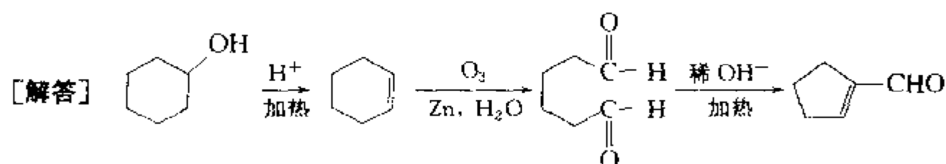
3. 以环己酮为主要原料合成 。（武汉大学 2005 年试题）

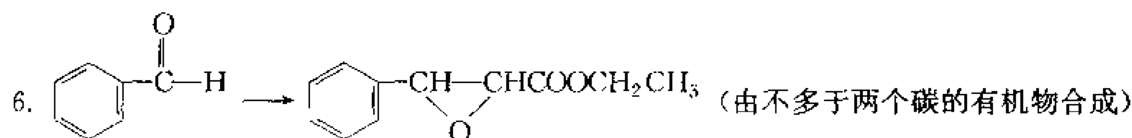
［解答］


4. 以不超过三碳的有机物为原料合成 。（北京理工大学 2006 年试题）

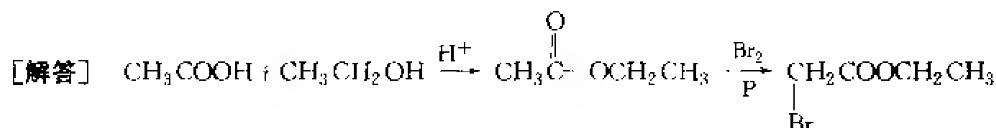
［解答］


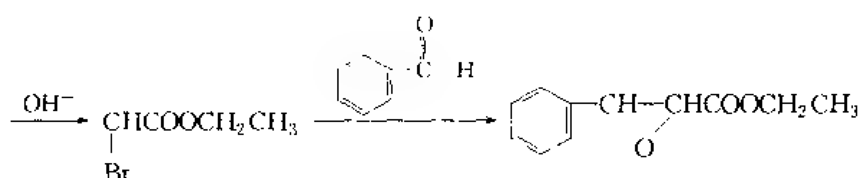
5. 
（复旦大学 2005 年试题）

［解答］


6. （由不多于两个碳的有机物合成）

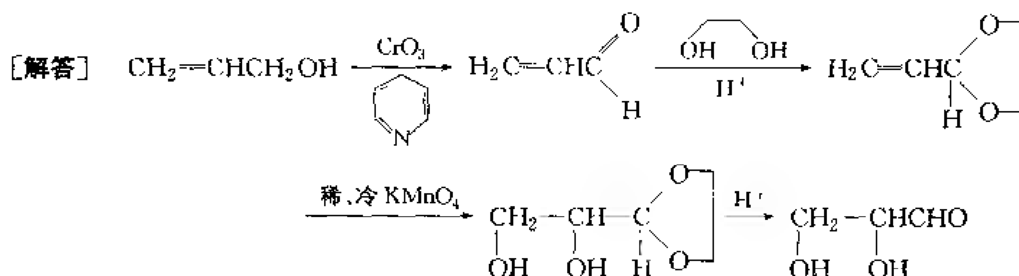
（浙江大学 2003 年试题）

［解答］




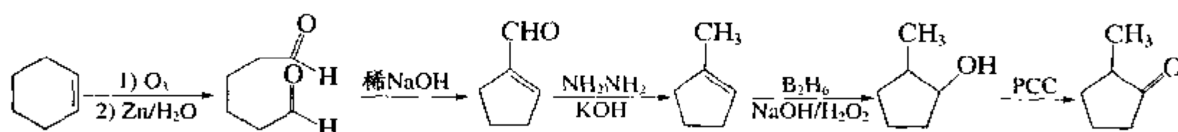
7. 由 $CH_2{=}CHCH_2OH$ 合成 $CH_2(OH)—CH(OH)CHO$ （浙江大学 2004 年试题）

［解答］



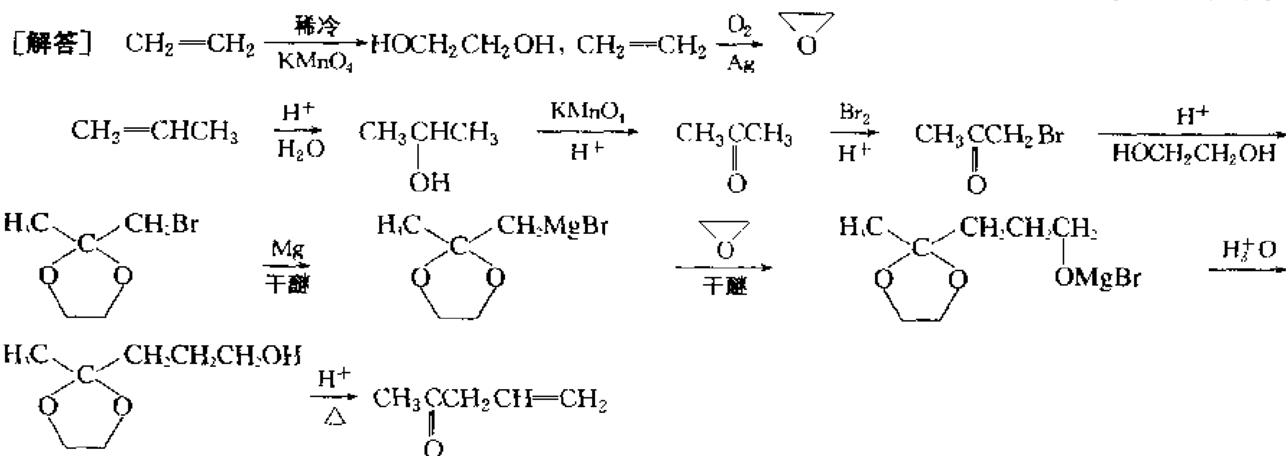
8. 以 环己烯 和 水杨醛 为基本原料合成 2-(2-甲氧基苄基)-5-甲基环戊酮。 （中山大学 2006 年试题）

［解答］



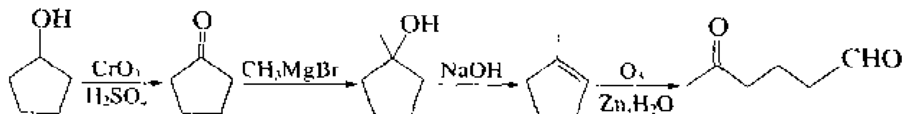
9. 由乙烯和丙烯为有机原料合成 $H_3C—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—CH_2CH{=}CH_2$。 （大连理工大学 2004 年试题）

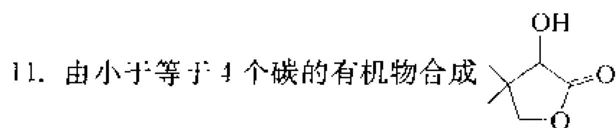
［解答］



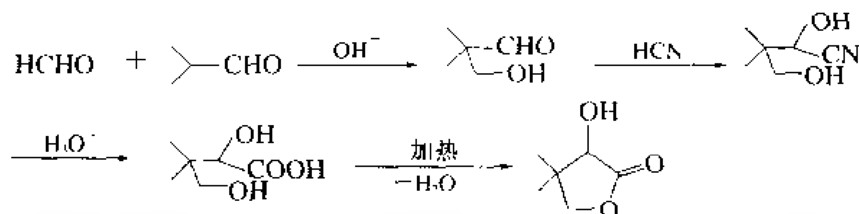
10. 由 环戊醇 $\longrightarrow$ $H_3C—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—CH_2CH_2CH_2CHO$ （郑州大学 2005 年试题）

［解答］



11. 由小于等于4个碳的有机物合成  （中国科技大学 2003 年试题）

［解答］

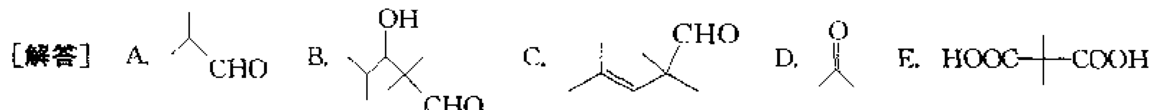


3.2.8 结构推断题

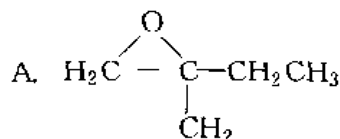
1. 化合物 A(C_4H_8O)在 NaOH 稀溶液中受热可以生成化合物 B($C_8H_{16}O_2$)。B 在酸性条件下可以脱水生成化合物 C($C_8H_{14}O$)。A,B,C 均可发生银镜反应，C 与 $KMnO_4/H^+$ 反应可得到 D(C_3H_6O)和 E($C_5H_8O_4$)。D 的 ^1H NMR 有一组信号峰，E 有两组信号峰。试写出 A,B,C,D,E 的结构式。

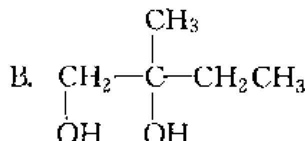
（中山大学 2005 年试题）

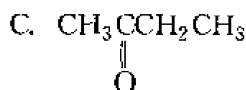
［解答］



2. 化合物 A($C_5H_{10}O$)不溶于水，与溴的四氯化碳溶液和金属 Na 都不反应，和稀盐酸或稀氢氧化钠溶液反应得 B($C_5H_{12}O_2$)；B 与等摩尔的高碘酸溶液反应得甲醛和化合物 C(C_4H_8O)；C 可以进行碘仿反应。试写出 A，B，C 的构造式。





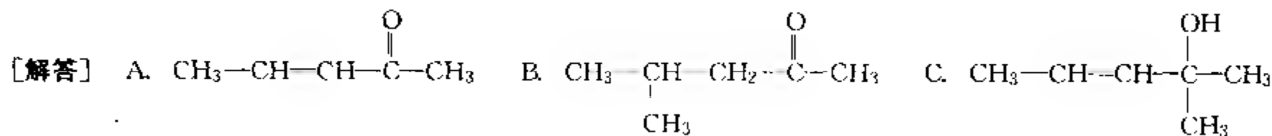


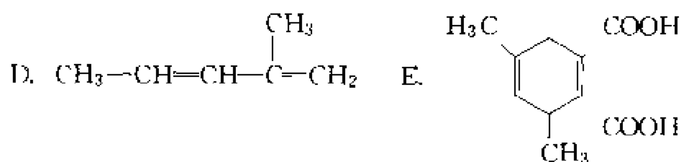
（大连理工大学 2002 年试题）

3. 不饱和酮 A(C_5H_8O)与碘化甲基镁反应，经水解得到饱和酮 B($C_6H_{12}O$)和不饱和醇 C($C_6H_{12}O$)的混合物。经溴的 NaOH 溶液处理，B 转化为 3-甲基丁酸钠。C 和硫酸氢钾共热，则脱水生成 D(C_6H_{10})，D 与丁炔二酸反应得到 E($C_{10}H_{12}O_4$)，E 在钯上脱氢得到 3,5-二甲基邻苯二甲酸。给出 A,B,C,D 和 E 的结构。

（兰州大学 2005 年试题）

［解答］

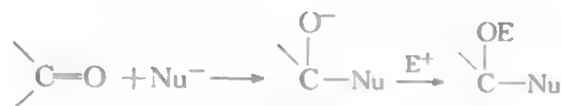




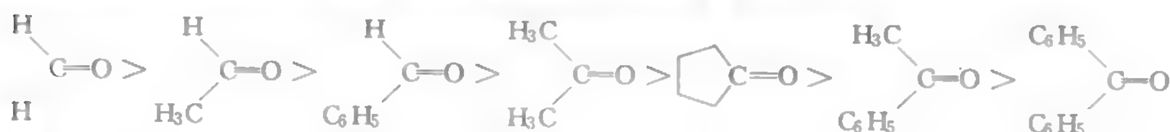
3.3 本章重点与难点回顾

3.3.1 醛、酮的亲核加成

醛酮分子中都存在 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$，由于氧的电负性较强，电子云偏向于氧，所以与醛酮有关的化学反应多数都为亲核加成。



反应速度与羰基的活性（电子效应、位阻效应）和亲核试剂有关。加成活性为：



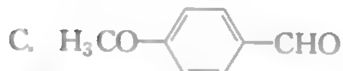
［例 1］ 下列化合物与 $CH_3CH_2CH_2MgBr$ 反应时，活性最大的是(D)。

A. $HC{\equiv}CCH_2CH_3$　B. $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$　C. $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$　D. CH_3CH_2COOH

（武汉大学 2005 年试题）

［例 2］ 下列化合物与 HCN 反应，(B)的活性最大。

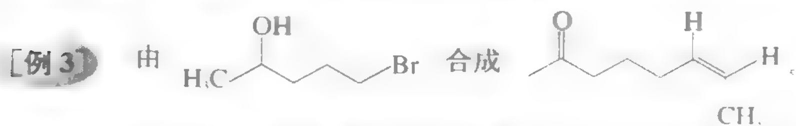




（大连理工大学 2004 年试题）

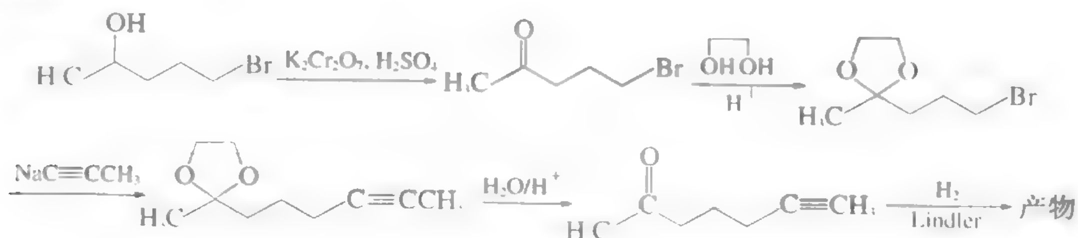
醛（酮）与 RMgX、HCN、$NaHSO_3$、ROH、RNH_2 的反应都属于亲核加成。其中醛（酮）与 ROH 反应生成缩醛（酮），可以用此反应保护羰基。

［例 3］

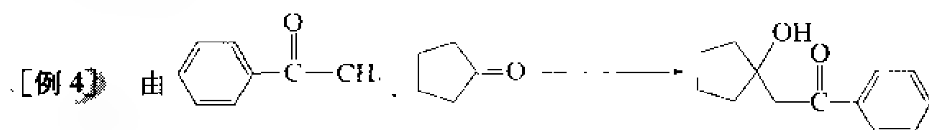


（兰州大学 1994 年试题）

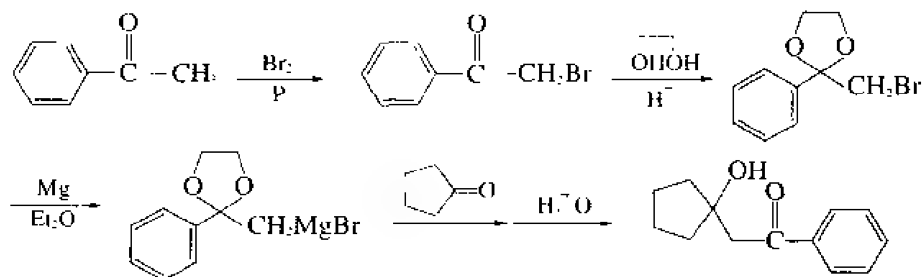
此题是一个增碳反应，同时增碳的部分存在不饱和键。如果用格氏试剂增碳生成产物为醇，醇脱水有两种 β－H 可消除，产物不单一，因而考虑用炔钠和伯卤烷的增碳反应。但不论何种方法都涉及到羰基的保护问题。



[例4] 由

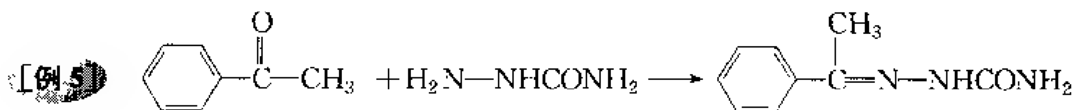


此题产物为β-OH酮，似乎适合用羟醛缩合反应，但是由于本题的两个反应物都为含α-H的酮，稀碱条件下羟醛缩合的产物不单一，因而只能考虑用格氏试剂与酮反应生成叔醇的方法，这就涉及到制备格氏试剂前，羰基要先保护的问题。



醛、酮能和氨的衍生物反应，失去一分子水，而生成具有 >C=N- 结构的产物。如与羟胺（NH_2OH）、肼（NH_2NH_2）、2，4-二硝基苯肼（H_2NHN-C_6H_3(NO_2)-NO_2）和氨基脲（$H_2NHN-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$）作用，分别生成肟、腙、2，4-二硝基苯腙和缩氨脲。（复旦大学2003年试题）

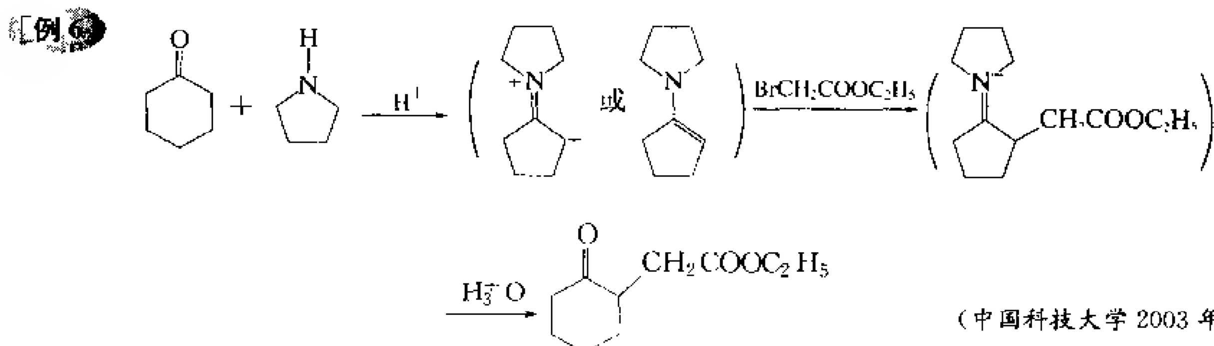
[例5]



（上海交通大学2002年试题）

有α-H的醛、酮和仲胺在酸性条件下反应脱水，生成烯胺。烯胺的结构与烯胺负离子相似，可与卤代烃，α，β-不饱和羰基化合物等发生反应，产物水解得到α-烃化的醛、酮，1，5-二羰基化合物等。

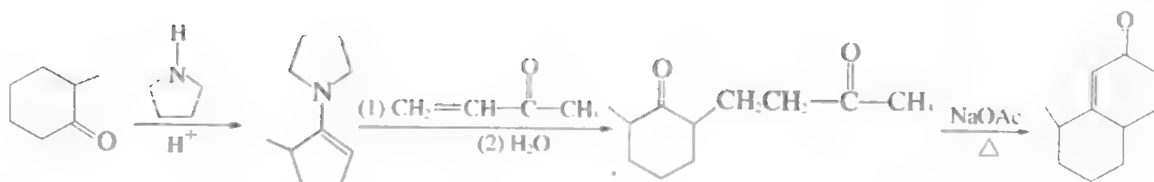
[例6]



（中国科技大学2003年试题）

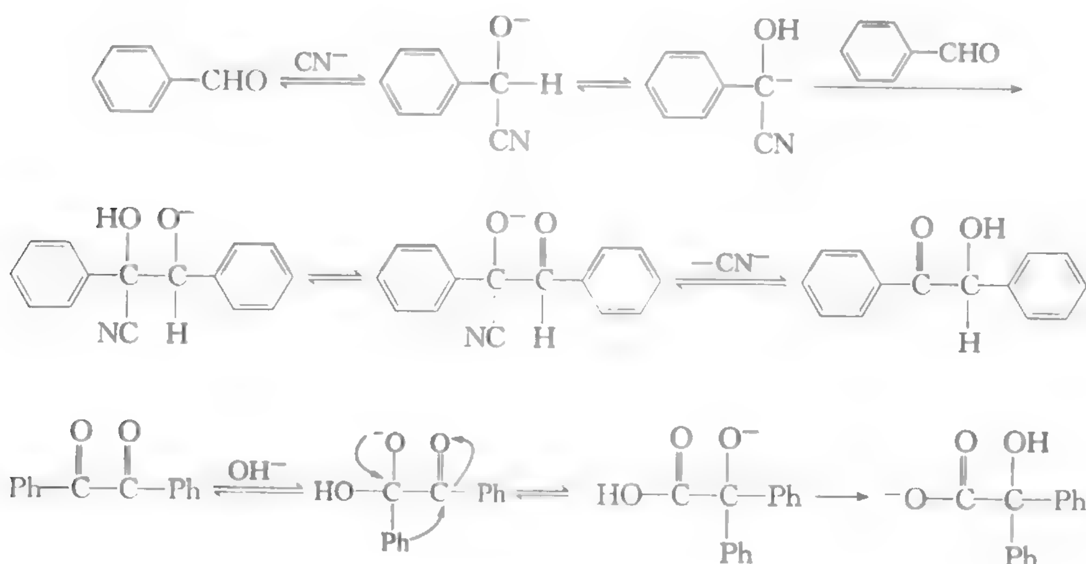
需要值得注意的是不对称酮与仲胺反应生成烯胺时，由于位阻的影响，主要生成双键在取代基较少一侧的烯胺。

[例7]

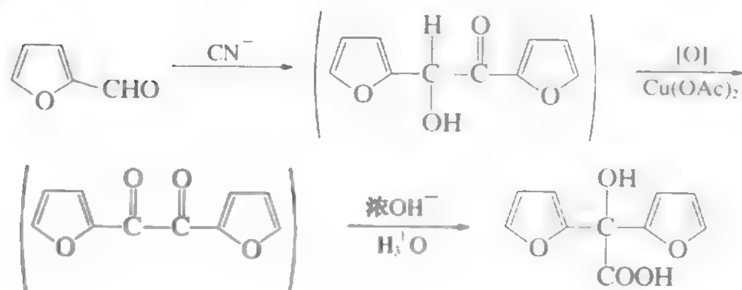


（浙江大学2004年试题）

另外安息香缩合反应和二苯乙醇酸重排反应都是亲核加成反应，只不过反应机理复杂些，具体如下：



[例8]



此题第一步反应为安息香缩合反应，最后一步为二苯乙醇酸重排反应。

3.3.2 醛、酮α位的反应

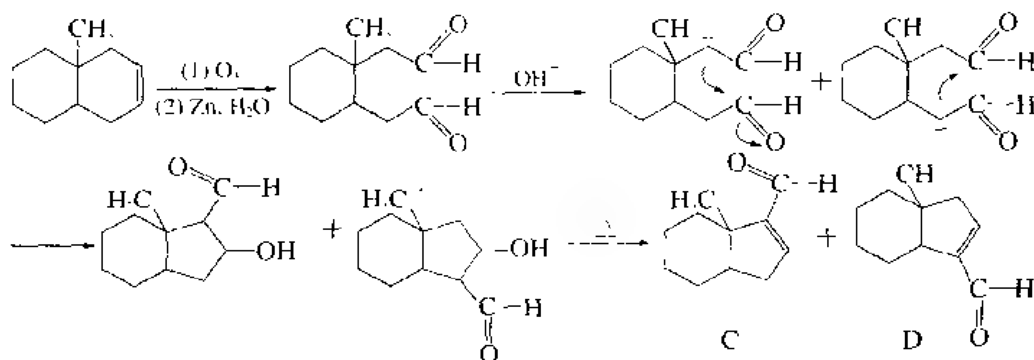
1. 羟醛缩合反应

有α氢的醛、酮在碱作用下形成烯醇负离子，与另一个分子的醛或酮的羰基发生亲核加成反应。

[例1] 完成下列反应并写出由B生成C和D的过程：



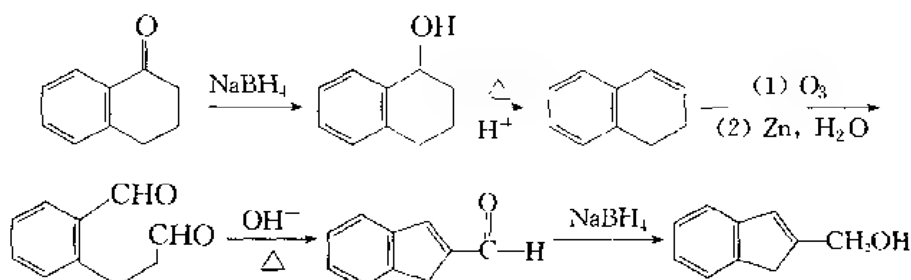
（河北工业大学2002年试题）



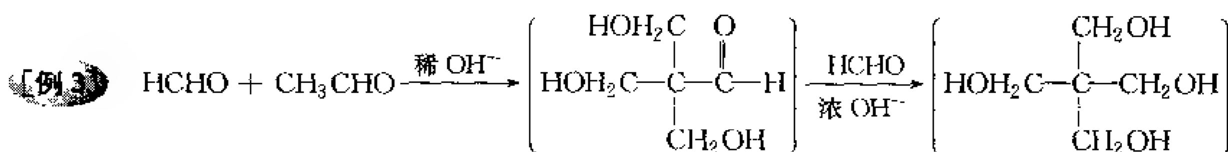
羟醛缩合反应的产物为β-羟基醛酮化合物，或脱水生成α, β-不饱和醛酮化合物，常用此反应合成相关化合物。

[例2]  （中国科技大学 2003 年试题）

产物为α, β-不饱和醇，可以通过羟醛缩合反应先生成α, β-不饱和醛，后还原得到产物。



含有多个α-H的醛可以进行多次羟醛缩合反应。

[例3] 

（浙江大学 2004 年试题）

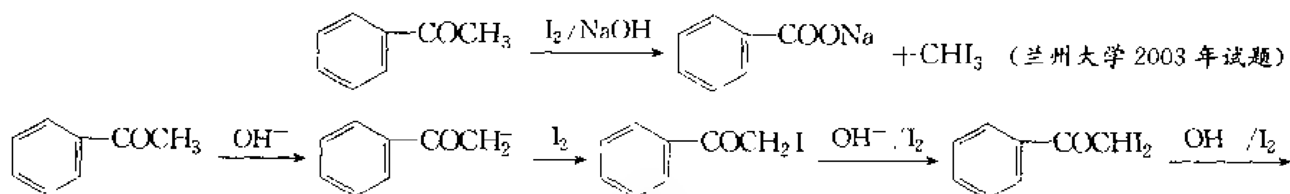
此题中第一步为 1 mol 乙醛与 3 mol HCHO 发生 3 次羟醛缩合反应，第二步是无α-H醛的歧化反应。

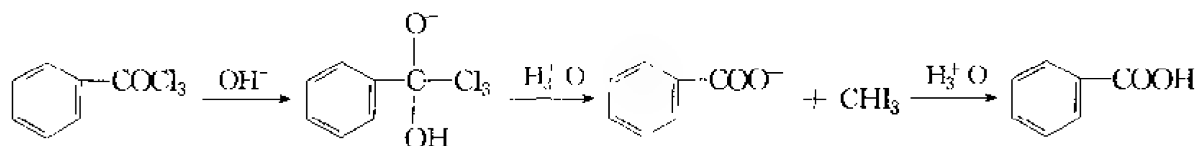
2. 卤仿反应

醛、酮分子中的α氢原子容易被卤素取代，生成α-卤代醛、酮，凡具有 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 结构的醛、酮（即乙醛和甲基酮）与卤素的碱溶液（亦即次卤酸盐溶液）作用时，总是生成三卤甲烷，因而称为卤仿反应。

[例4] 解释下列反应机理。

$$C_6H_5COCH_3 \xrightarrow{I_2/NaOH} C_6H_5COONa + CHI_3$$ （兰州大学 2003 年试题）

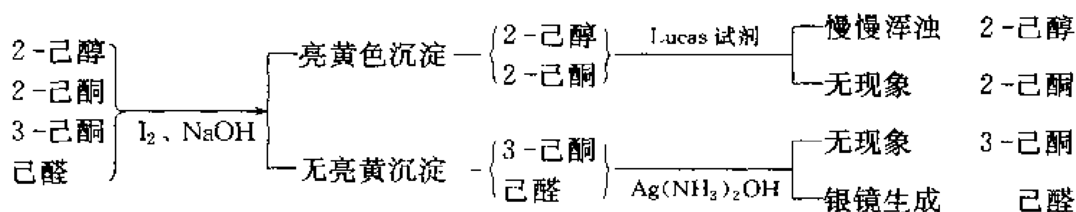




由于卤素的碱溶液(次卤酸)本身是氧化剂,能把 $CH_3\underset{}{C}H(OH)$— 基团氧化成 $CH_3C(=O)$— 基团,因而具有 $CH_3CH(OH)$— 的伯醇、仲醇也能发生卤仿反应。

因为碘仿是不溶于水的亮黄色固体,且有特殊气味,由此可以很易识别是否发生碘仿反应,以此鉴别乙醛、甲基酮以及含有 $CH_3CH(OH)$— 的醇。

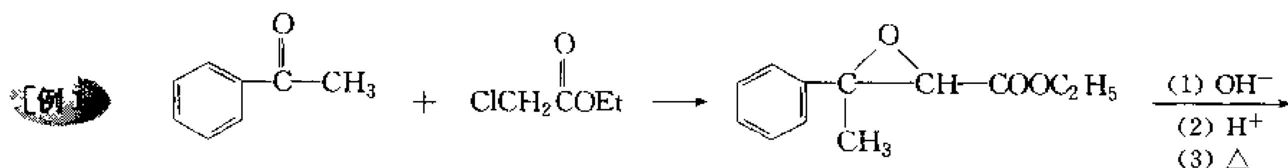
[例2] 用简单的化学方法区别 2-己醇、2-己酮、3-己酮、己醛。

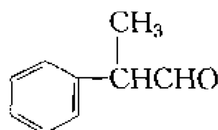


(华中科技大学 2004 年试题)

3. 其他反应

[例1]

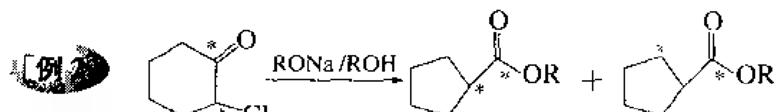




(兰州大学 2003 年试题)

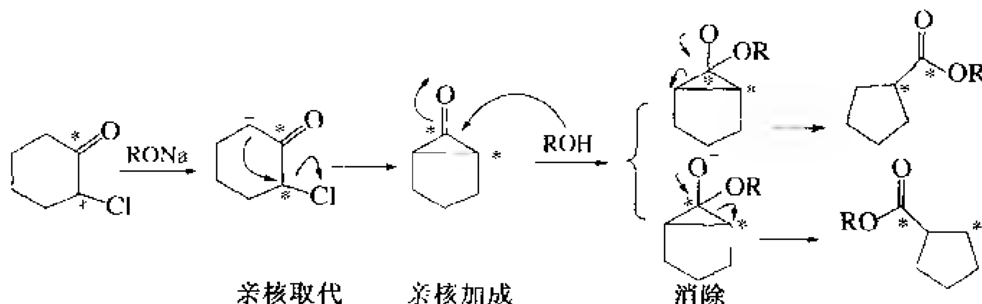
醛、酮在强碱作用下,与 α-卤代羧酸酯反应生成 α, β-环氧羧酸酯,经水解,受热脱羧又生成醛或酮。

[例2]



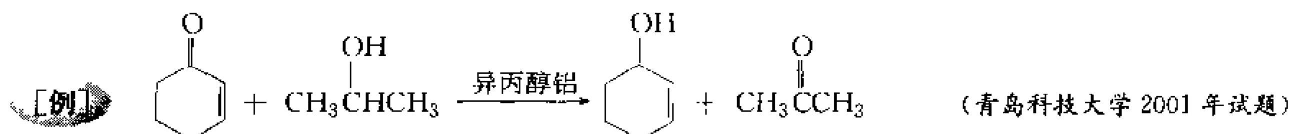
(复旦大学 2000 年试题)

这个反应先后经亲核取代、亲核加成、消除三种反应历程。

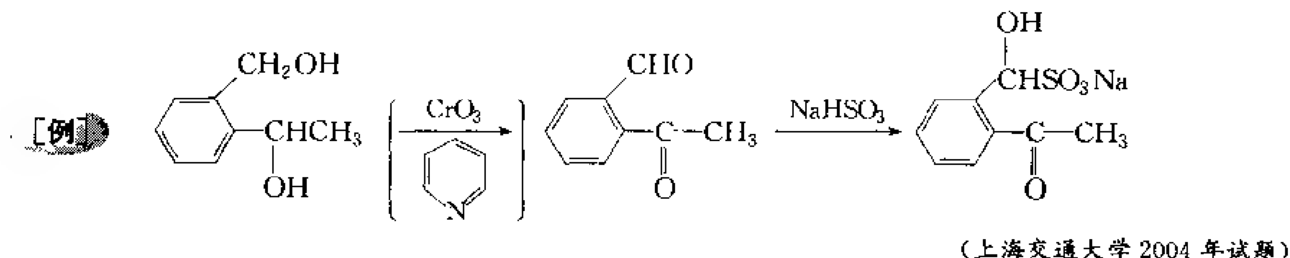


3.3.3 相关的氧化还原反应

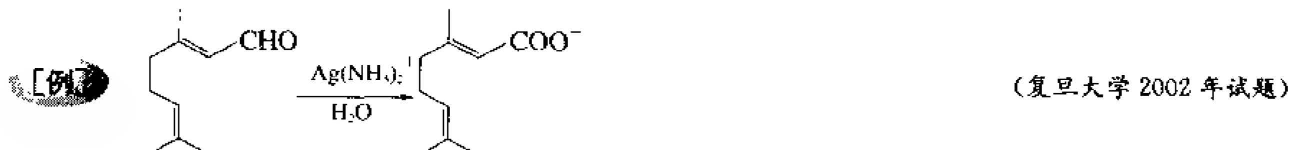
1. 含有不饱和键的醛、酮还原成醇，可以用 $NaBH_4$、丙醇/异丙醇铝，不影响分子中其他不饱和基团。



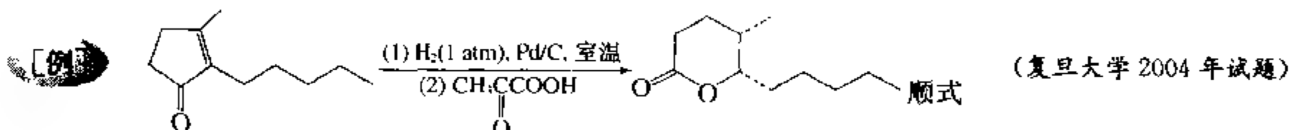
2. 含有不饱和键的醇，可以用 CrO_3/吡啶、丙酮/异丙醇铝氧化成醛或酮，保留分子中的双键，新制 MnO_2 在保留双键的同时，仅氧化烯丙基醇和苄基醇。



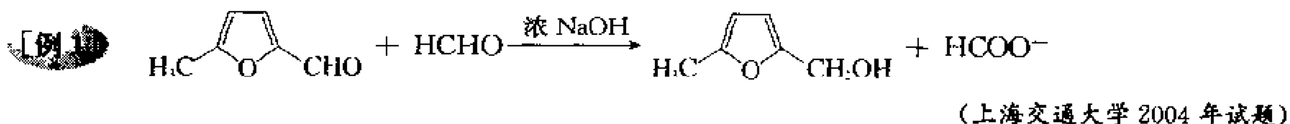
3. 含有不饱和键的醛，可以用 Tollens 试剂氧化成羧酸，不影响双键。

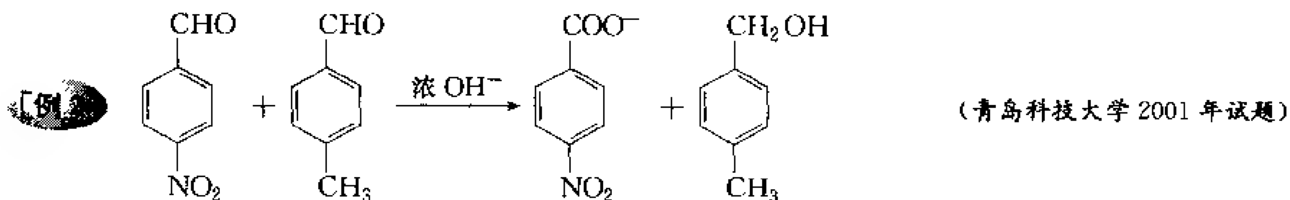


4. 与过氧化物反应



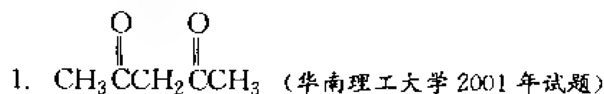
5. Cannizzaro 反应(不含 α-H 的醛在浓碱条件下发生的氧化还原反应)

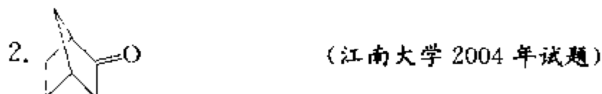


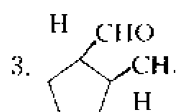


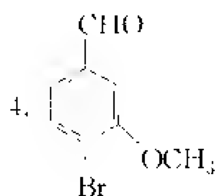
3.4 习　　题

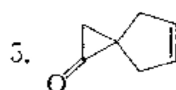
3.4.1 命名或写出结构式

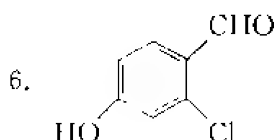




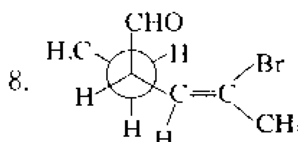
3.  （江南大学 2004 年试题）

4.  （浙江大学 2004 年试题）

5.  （武汉化工学院 1999 年试题）

6.  （浙江大学 2001 年试题）

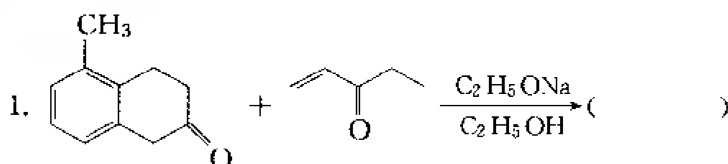
7. α-溴代苯乙酮 （江南大学 2003 年试题）

8. 

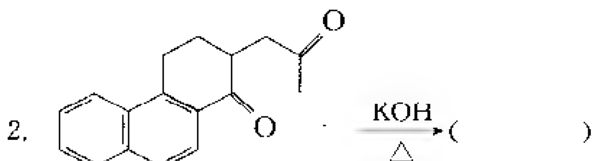
（华中科技大学 2004 年试题）

9. β-萘乙酮 （中国石油大学 2003 年试题）

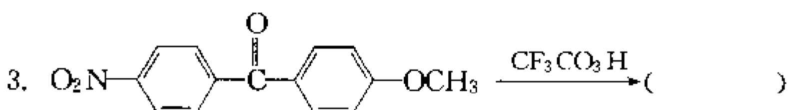
3.4.2 完成反应式

1. 

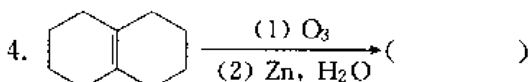
（中山大学 2005 年试题）

2. 

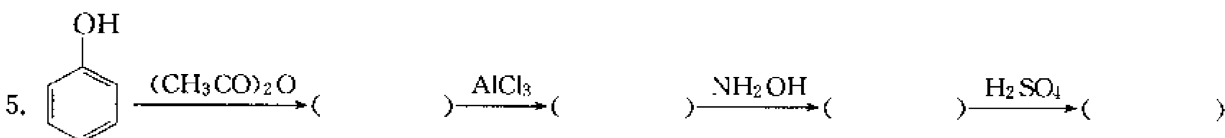
（复旦大学 2001 年试题）

3. 

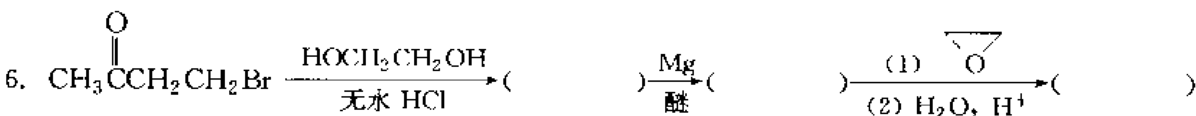
（南京大学 2005 年试题）

4. 

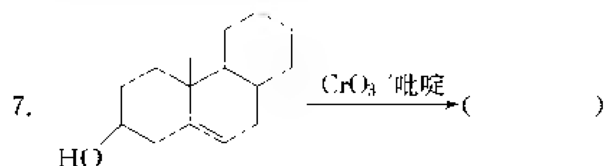
（浙江大学 2005 年试题）

5. 

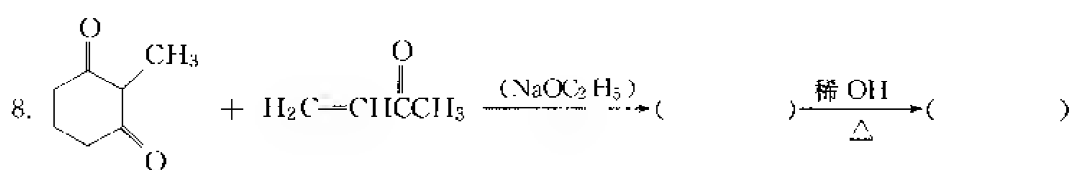
（四川大学 2006 年试题）

6. 

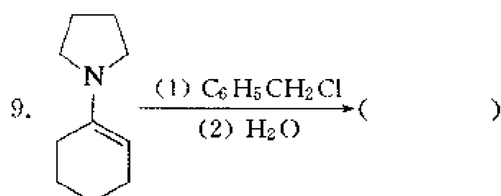
（华南理工大学 2001 年试题）

7. 

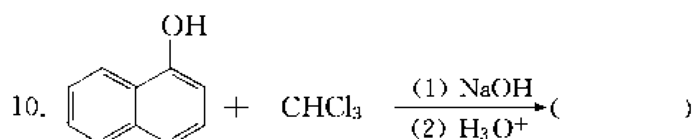
（武汉大学 2006 年试题）

8. 

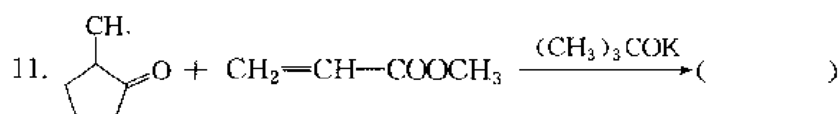
（北京理工大学 2006 年试题）

9. 

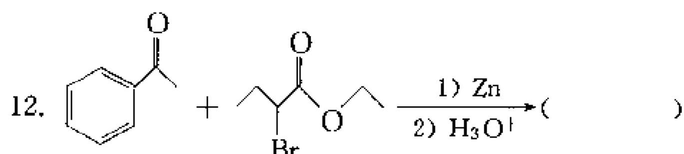
（郑州大学 2006 年试题）

10. 

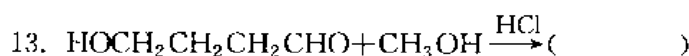
（兰州大学 2005 年试题）

11. 

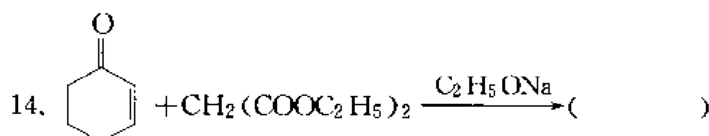
（中山大学 2003 年试题）

12. 

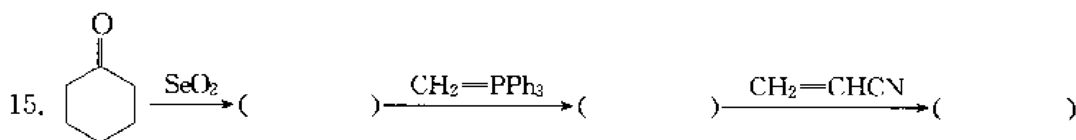
（兰州大学 2005 年试题）

13. 

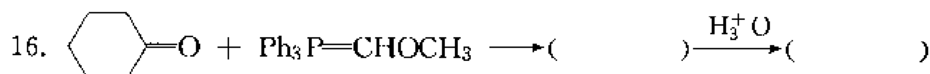
（中国科技大学 2002 年试题）

14. 

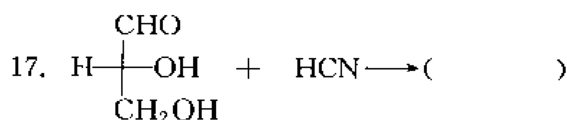
（南开大学 2005 年试题）

15. 

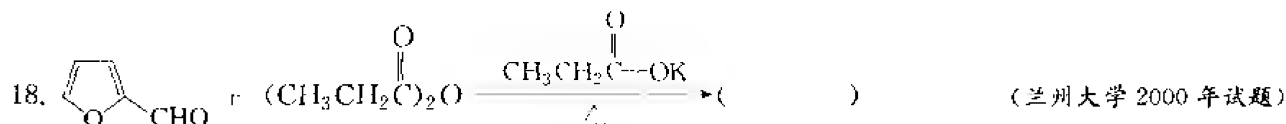
（武汉大学 2005 年试题）

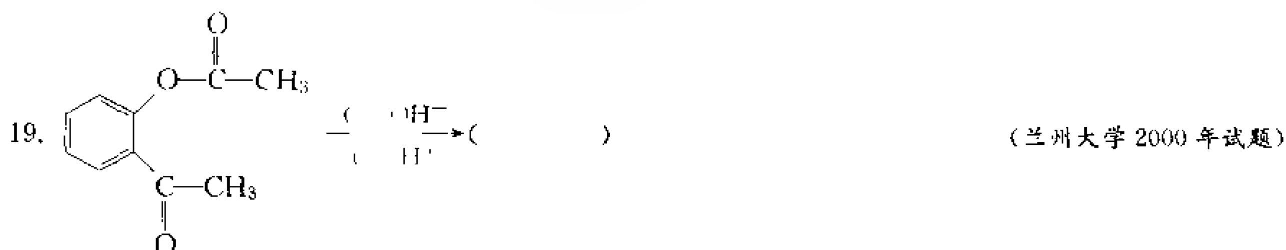
16. 

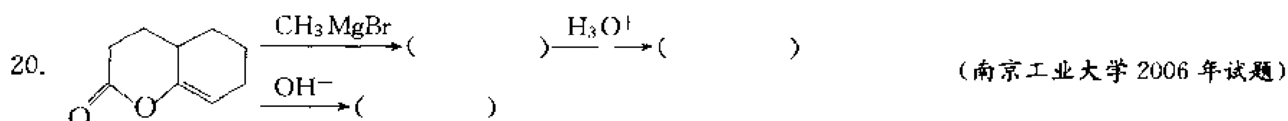
（武汉大学 2006 年试题）

17. 

（兰州大学 2000 年试题）

18.  （兰州大学2000年试题）

19.  （兰州大学2000年试题）

20.  （南京工业大学2006年试题）

21.  （中国石油大学2000年试题）

3.4.3 选择题和填空题

1. 下列化合物中，不能发生碘仿反应的是（　　）。

A. CH_3CHO

B. $CH_3CH(OH)CH_3$

C. $CH_3CH_2COCH_2CH_3$

D. CH_3COCH_3

（郑州大学2005年试题）

2. 下列化合物分别与亚硫酸氢钠反应，活性大小次序应该是（　　）。

(a) $C_6H_5COCH_3$　(b) $CH_3CH_2COCH_3$　(c) CH_3CHO　(d) CH_3CH_2CHO

A. a>b>c>d　B. b>c>d>a　C. c>d>b>a　D. d>c>b>a

（华南理工大学2005年试题）

3. 将下列化合物按羰基上亲核加成反应活性大小排序（　　）。

A. CH_3COCHO

B. 2-萘甲醛（$C_{10}H_7$—CHO）

C. $CH_3COCH_2CH_3$

D. $(CH_3)_3CCOC(CH_3)_3$

（浙江工业大学2004年试题）

4. 鉴定甲基酮通常用哪种试剂（　　）。

A. 土伦试剂　B. 费林试剂　C. 碘仿反应　D. 卢卡斯试剂

（湖南大学2004年试题）

5. 下列化合物中有方框的氢，pK_a 值最小的是（　　）。

A. $CH_3C[H]_2CH=CH_2$　　　　B. $CH_3CH_2C[H]_2CH_3$

C. $CH_3C[H]_2CHO$　　　　D. $CH_3C[H]_2CN$　　（中山大学 2003 年试题）

6. 下列哪个碱可以使 2-戊酮定量的转化为烯醇盐（　　）。

A. EtONa　　B. t-BuOK　　C. LDA　　D. K_2CO_3

（中山大学 2003 年试题）

7. 化合物 A 在过量硼氢化钠（$NaBH_4$）作用下的还原产物是（　　）。

A. O　O ( )₂ OCH_3　　B. OH　O ( )₂ OCH_3　　C. O ( )₂ OH　　D. OH ( )₂ OH

（中山大学 2003 年试题）

8. 可以使伯醇氧化停留在醛阶段的氧化剂是（　　）。

A. 高锰酸钾　　B. 沙瑞特试剂　　C. 重铬酸钠　　（中山大学 2003 年试题）

9. 醛与 1 mol 醇在干燥 HCl 作用下，生成的产物是（　　）。

A. α-羟基醇　　B. 半缩醛　　C. 环醚　　D. 内酯

E. 环酮　　（中山大学 2005 年试题）

10. 能增长碳链的反应是（　　）。

A. 碘仿反应　　B. 银镜反应　　C. 醇醛缩合反应　　D. 傅克反应

E. 康尼查罗反应　　（中山大学 2005 年试题）

11. 下列化合物能发生银镜反应的是（　　）。

A. O —OCH_3　　B. O OH H

C. —$COCH_3$　　D. CH_3COCH_3　　（华南理工大学 2001 年试题）

12. 比较下列化合物与 CH_3CH_2MgBr 反应的活性，按活性由大到小排列成序（　　）。

A. $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$　　B. $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}—H$　　C. H_2O　　D. $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}—OH$

（华南理工大学 2002 年试题）

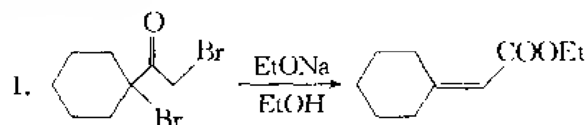
3.4.4 鉴别与分离题

1. 用化学方法鉴别 —CHO，—$COCH_3$，—CH=CH_2，—C≡CH

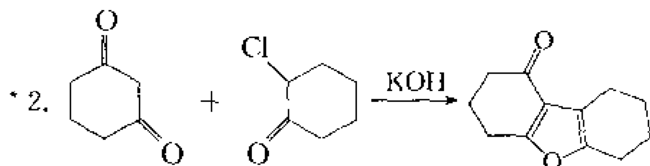
（江南大学 2004 年试题）

2. 用化学方法鉴别 OH，OH，CHO，O　　（浙江大学 2004 年试题）

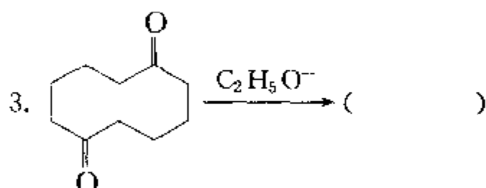
3.4.5 机理题(写出下列各反应的机理)



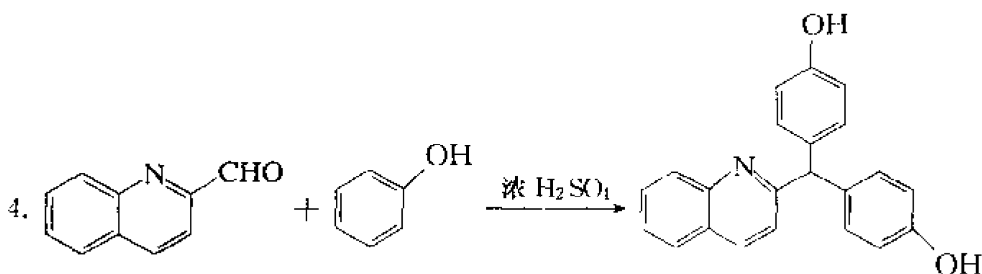
(复旦大学 2002 年试题)



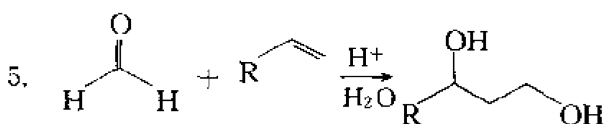
(复旦大学 2004 年试题)



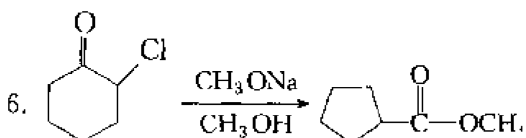
(上海交通大学 2004 年试题)



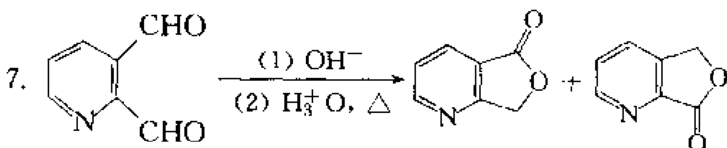
(复旦大学 2005 年试题)



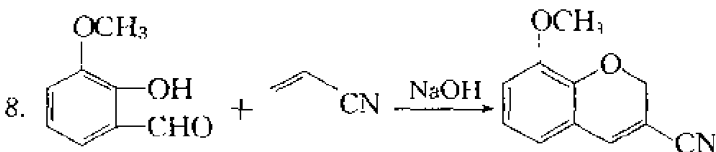
(复旦大学 2005 年试题)



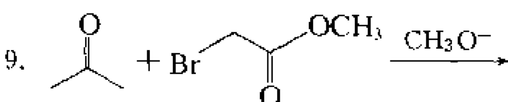
(中山大学 2005 年试题)



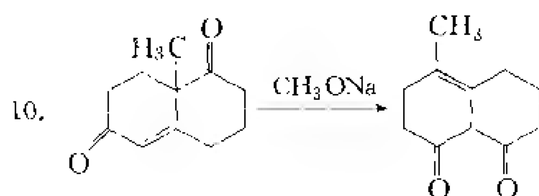
(浙江大学 2003 年试题)

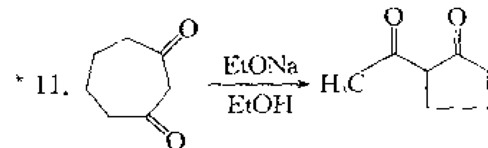


(复旦大学 2006 年试题)

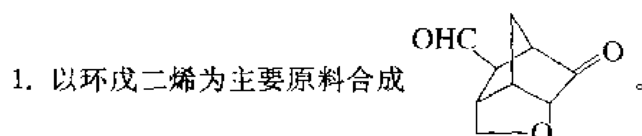


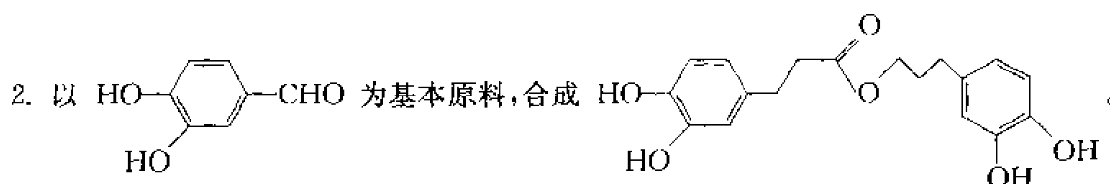
(吉林大学 2005 年试题)

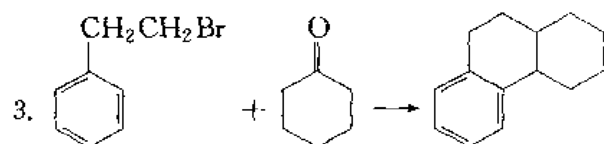

（兰州大学 2000 年试题）

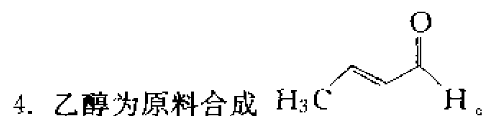

（兰州大学 2001 年试题）

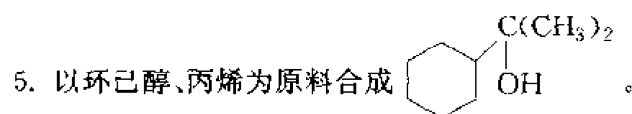
3.4.6 合成题

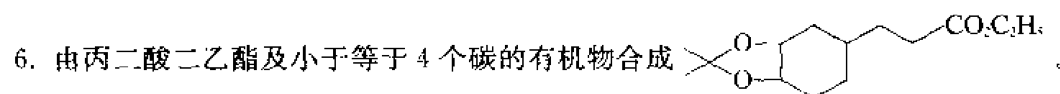
1. 以环戊二烯为主要原料合成  。（中山大学 2005 年试题）

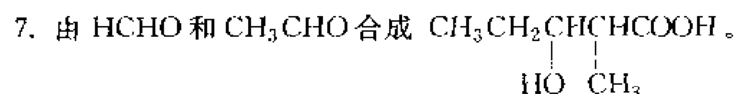
2. 以  。
（中山大学 2006 年试题）

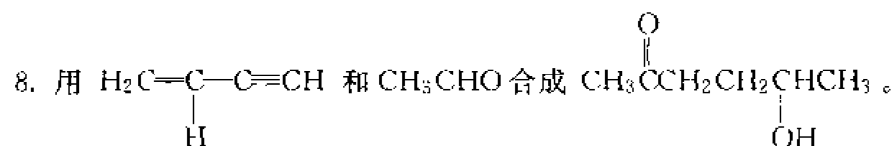
3. 
（上海交通大学 2004 年试题）

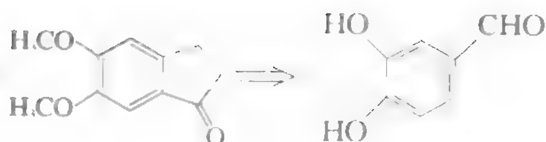
4. 乙醇为原料合成  。（大连理工大学 2005 年试题）

5. 以环己醇、丙烯为原料合成  。（华南理工大学 2004 年试题）

6. 由丙二酸二乙酯及小于等于 4 个碳的有机物合成  。
（中国石油大学 2004 年试题）

7.  （江南大学 2003 年试题）

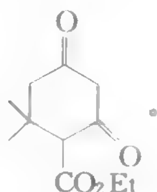
8.  （中山大学 2005 年试题）

9. 用逆合成法从目标物推导原料：



(中山大学 2003 年试题)

10. (复旦大学 2005 年试题)

11. 以 C_3 或 C_3 以下有机物合成 。 (兰州大学 2005 年试题)

3.4.7 推测结构

1. 化合物 A($C_6H_{10}O$)能与 2，4-二硝基苯肼作用，不能与费林试剂作用。与 CH_3MgBr 作用并经水解后得到 B($C_7H_{14}O$)，B 不能被 $KMnO_4$ 氧化。若在浓 H_2SO_4 作用下则得 C(C_7H_{12})，可使溴水褪色。请写出 A、B、C 的结构式。 (浙江大学 2001 年试题)
2. 化合物(A)的分子式为 $C_{11}H_{14}O_2$，(A)不与碱作用，但与稀酸作用生成分子式为 $C_9H_{10}O$ 的(B)和乙二醇。(B)不与土伦试剂作用，可与 NH_2OH 作用生成肟。(B)与 Zn－Hg 作用生成分子式为 C_9H_{12} 的(C)。(A)、(B)、(C)经氧化均可以生成对苯二甲酸，试推测(A)、(B)、(C)的结构。 (北京理工大学 2005 年试题)
3. 某化合物分子式为 $C_8H_8O_2$，且具有芳香性，能溶于 NaOH 溶液，遇到 $FeCl_3$ 溶液呈紫色，与 2，4-二硝苯肼生成腙，并能起碘仿反应。试写出该化合物所有的结构式。 (上海交通大学 2002 年试题)

3.5 习题参考答案

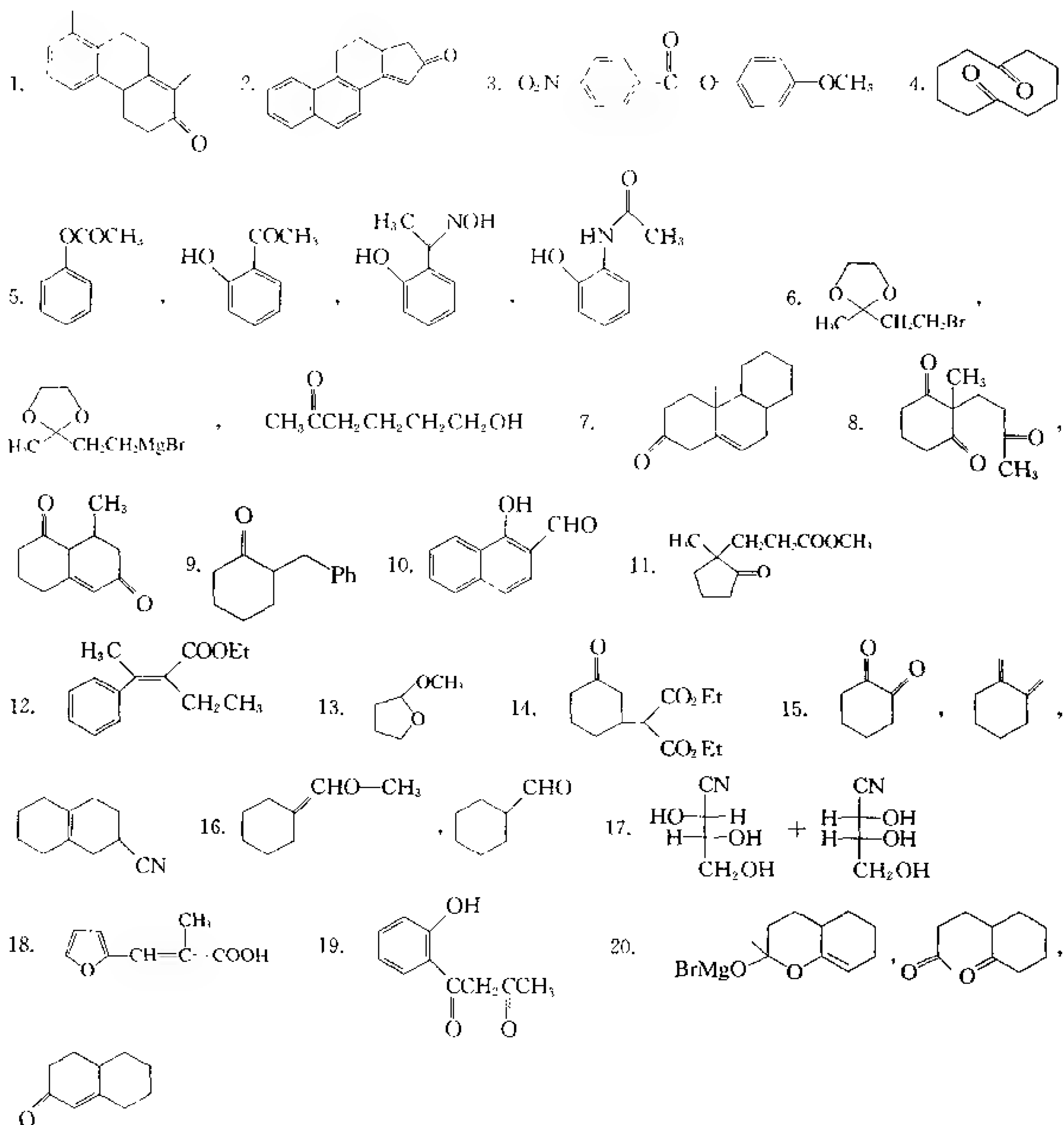
3.5.1 命名或写出结构式

1. 2，4-戊二酮 2. 双环[2. 2. 1]-2-庚酮 3. [顺-2-甲基-]环戊基甲醛 4. 3-甲氧基-4-溴苯甲醛

5. 螺[2. 4]-5-庚烯-1-酮 6. 4-羟基-2-氯-苯甲醛 7. $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2Br$

8. (2S，Z)-2-乙基-4-溴-3-戊烯醛 9. $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

3.5.2 完成反应式

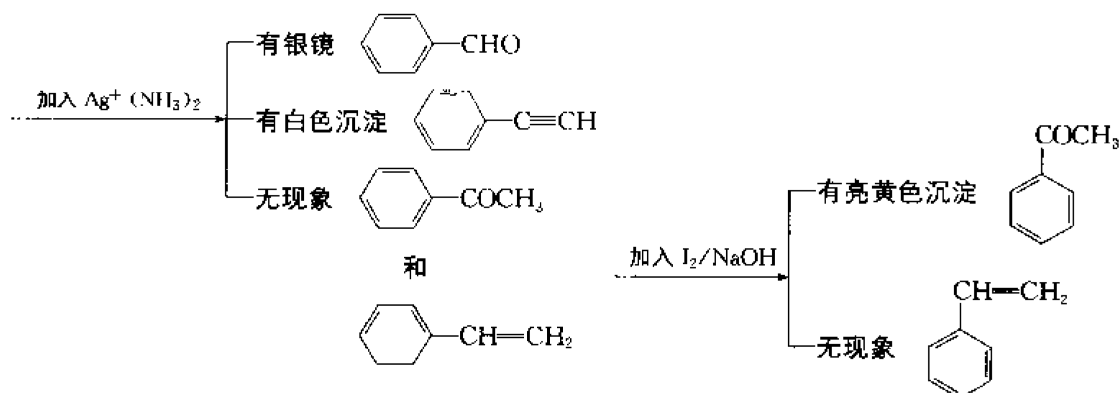


3.5.3 选择题和填空题

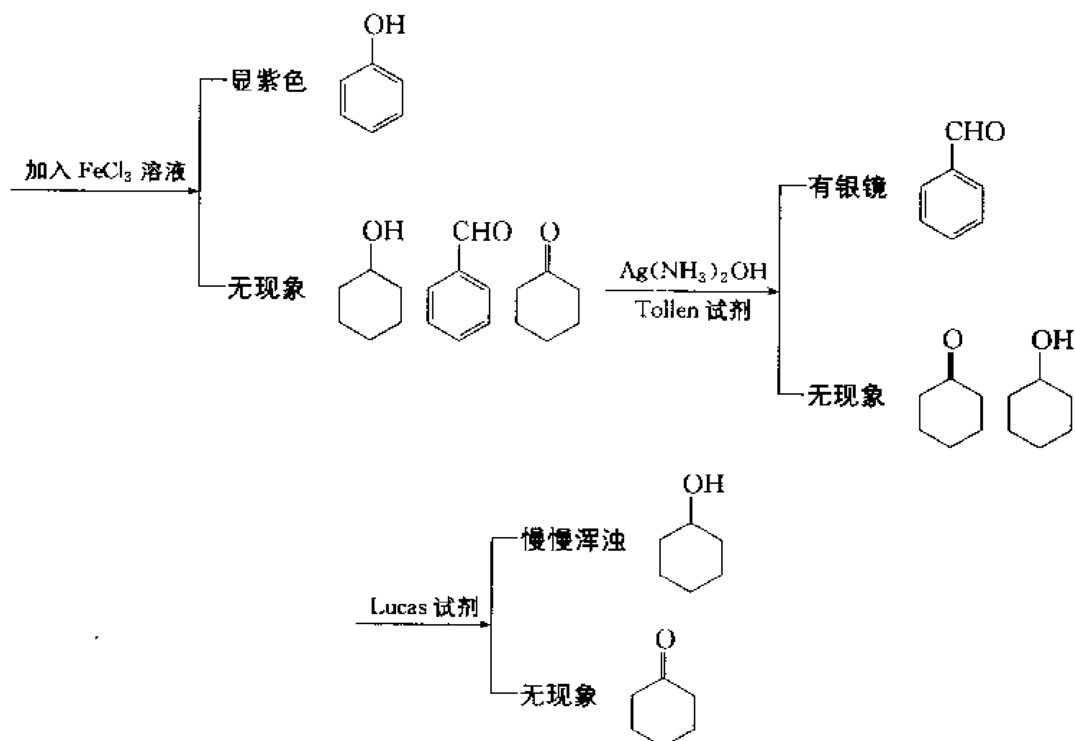
1. C 2. C 3. A > B > C > D 4. C 5. C 6. C 7. B 8. B 9. B 10. C, D 11. B
12. A<B<C<D

3.5.4 鉴别与分离题

1.

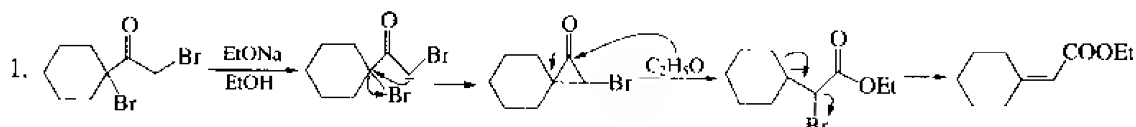


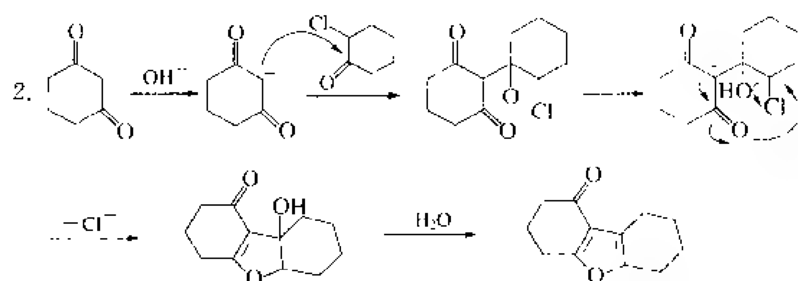
2.

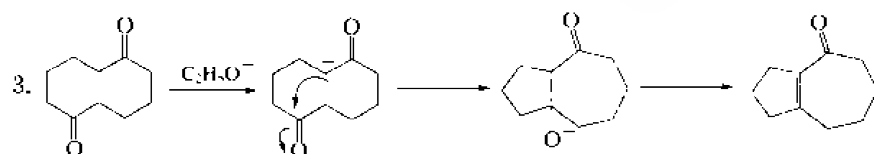


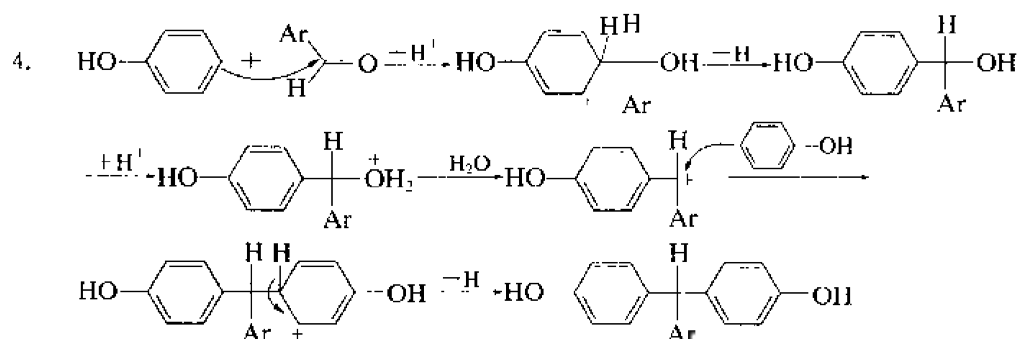
3.5.5 机理题

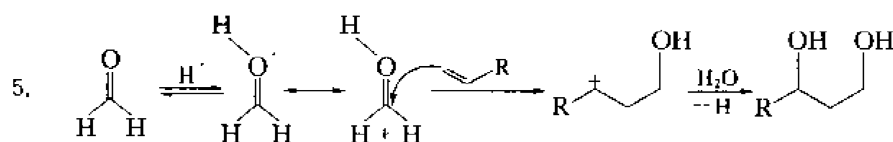
1.

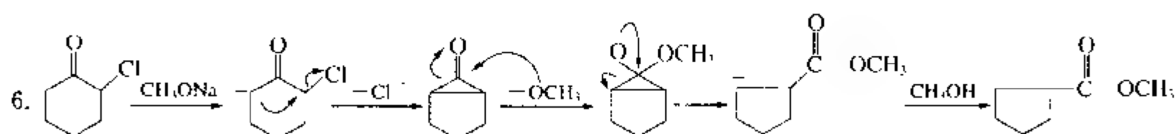


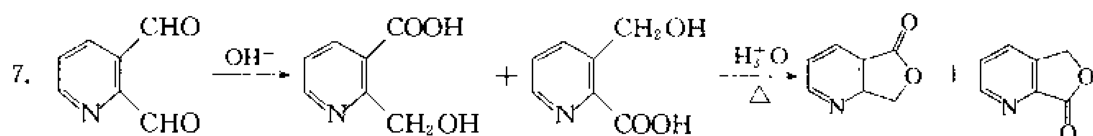
2. 
OH⁻
Cl
O
HO
Cl

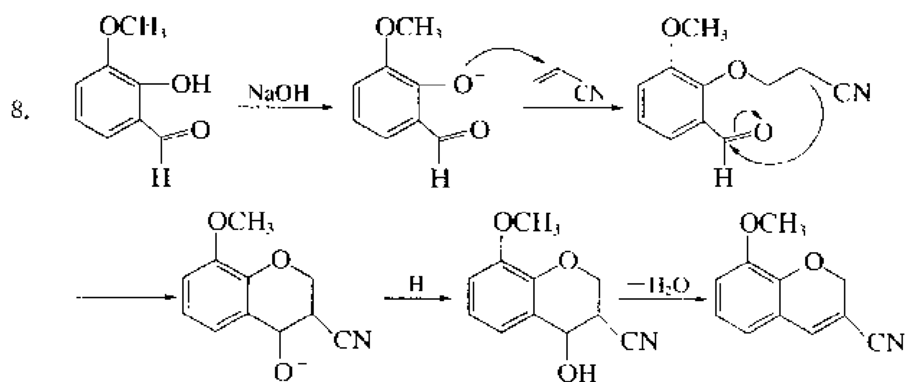

−Cl⁻
OH
H₂O

3. 
C₂H₅O⁻
O⁻

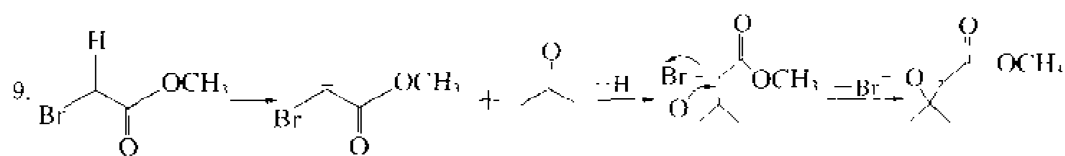
4. 
HO
Ar
H
−H⁺
OH
Ar


H₂O
HO
OH₂
Ar
OH

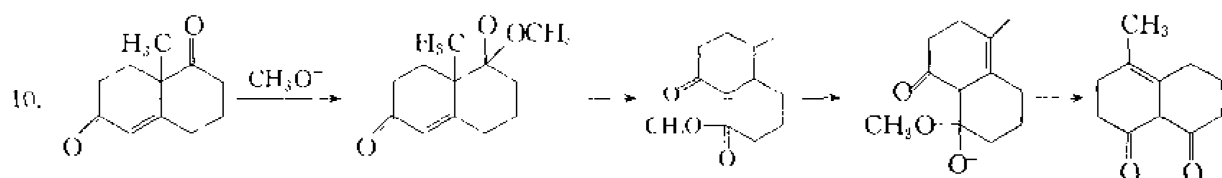

HO
OH
−H
Ar

5. 6. 7. 8. 
CHO
OH⁻
COOH
CH₂OH
H₃⁺O
N
OCH₃
OH
NaOH
O⁻
CN
H
−H₂O

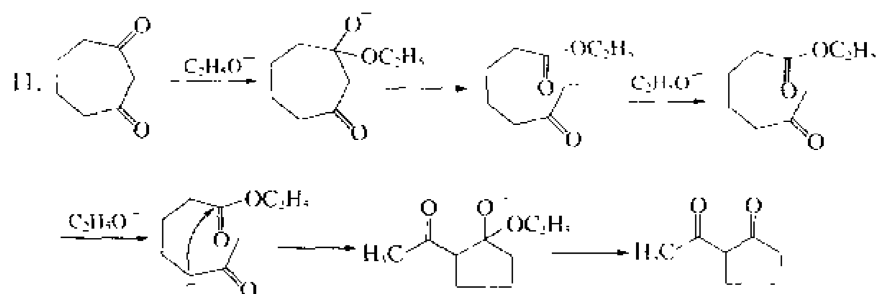
9\.



10\.

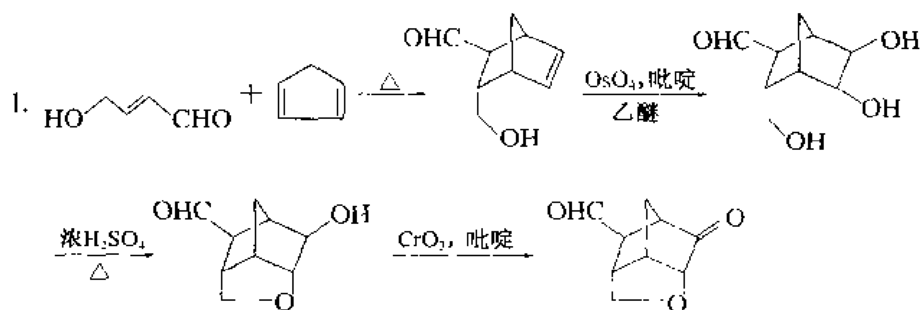


11\.

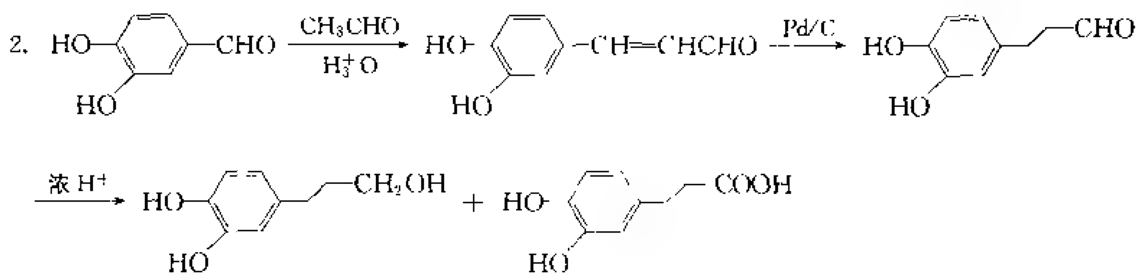


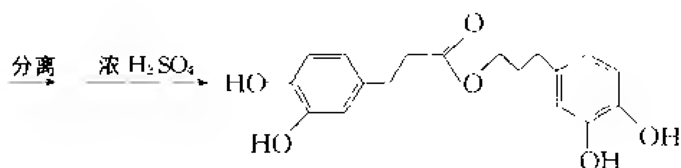
3.5.6 合成题

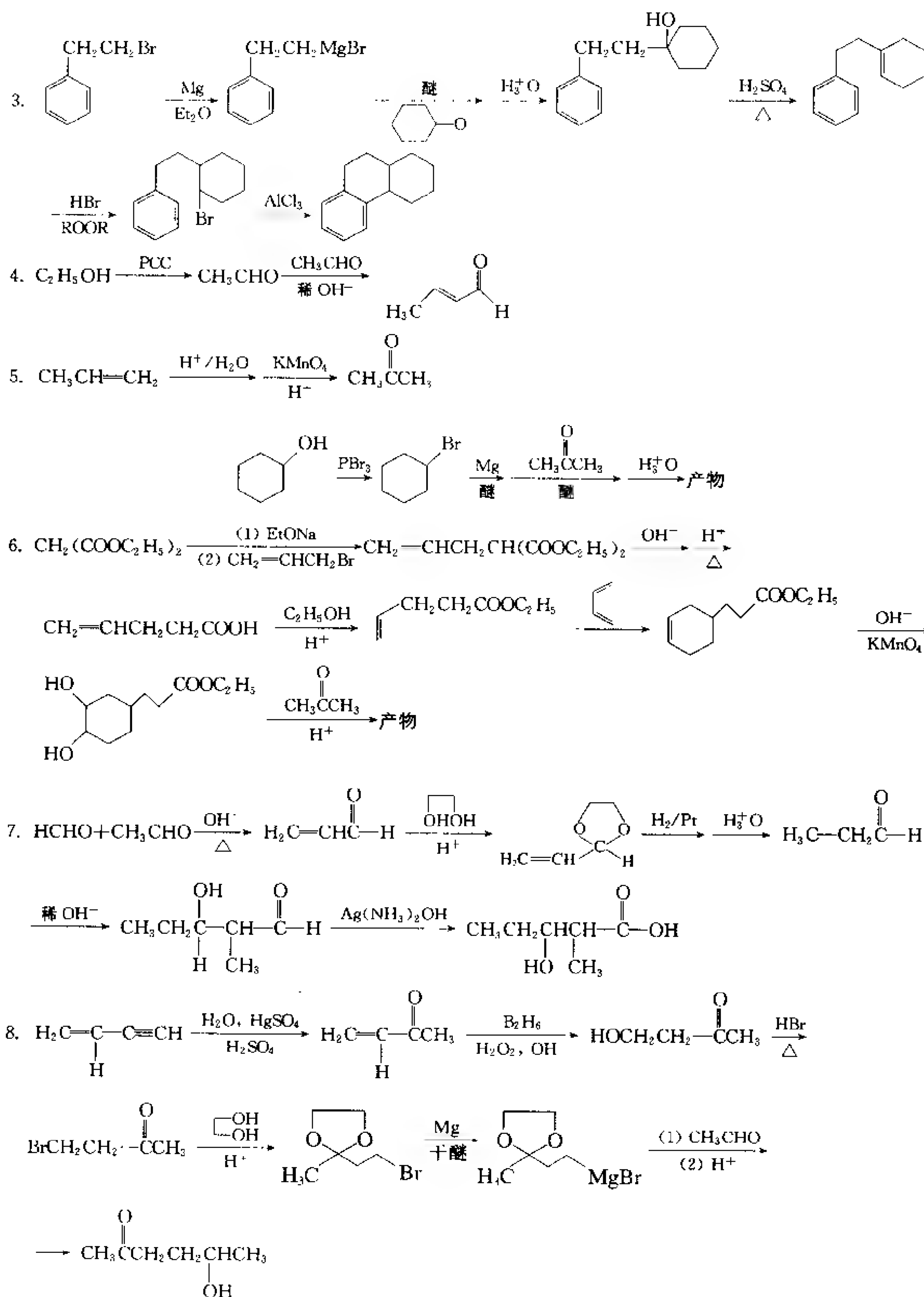
1\.

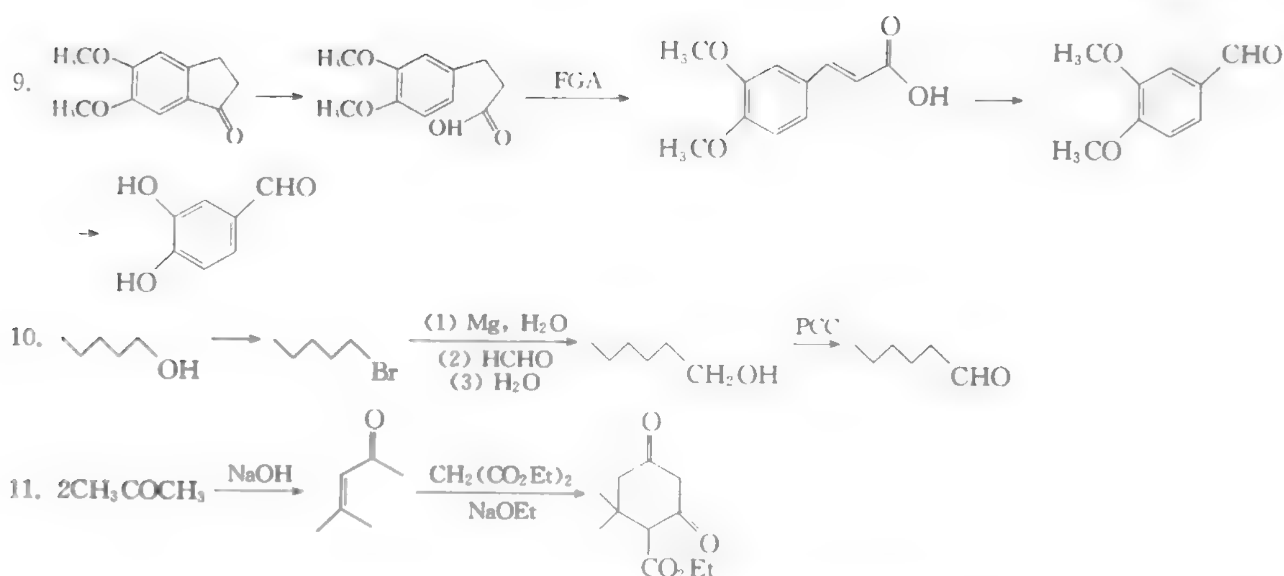


2\.

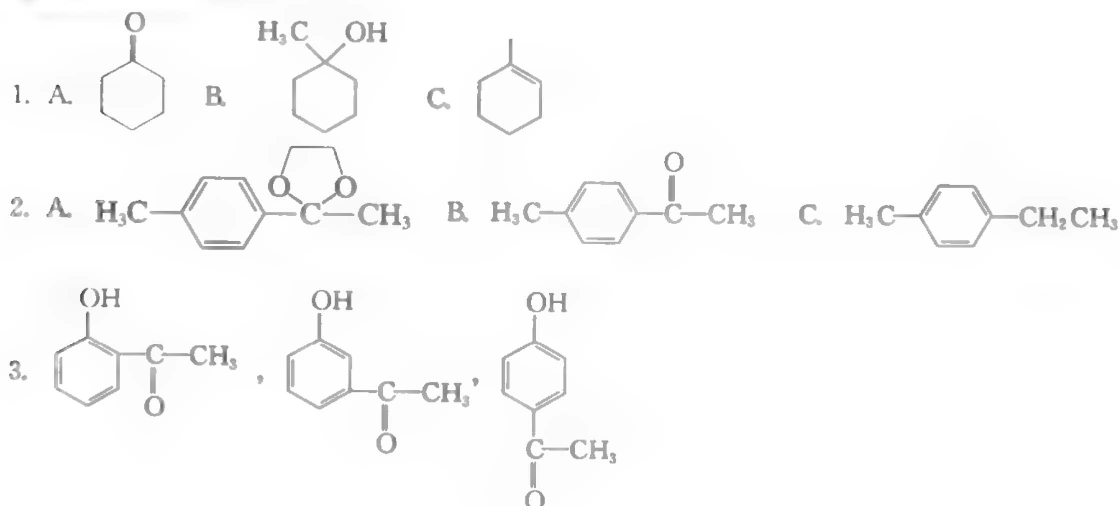





3.
CH₂CH₂Br
Mg
Et₂O
CH₂CH₂MgBr
醚
O
H₃⁺O
HO
CH₂CH₂
H₂SO₄
△
HBr
ROOR
Br
AlCl₃
4. C₂H₅OH
PCC
CH₃CHO
CH₃CHO
稀 OH⁻
O
H₃C
H
5. CH₃CH═CH₂
H⁺/H₂O
KMnO₄
H⁻
O
CH₃CCH₃
OH
PBr₃
Br
Mg
醚
O
CH₃CCH₃
醚
H₃⁺O
产物
6. CH₂(COOC₂H₅)₂
(1) EtONa
(2) CH₂═CHCH₂Br
CH₂═CHCH₂CH(COOC₂H₅)₂
OH⁻
H⁺
△
CH₂═CHCH₂CH₂COOH
C₂H₅OH
H⁺
CH₂CH₂COOC₂H₅
COOC₂H₅
OH⁻
KMnO₄
HO
HO
COOC₂H₅
O
CH₃CCH₃
H⁺
产物
7. HCHO+CH₃CHO
OH⁻
△
O
H₂C═CHC—H
OHOH
H⁺
O
O
C
H₂C═CH
H
H₂/Pt
H₃⁺O
O
H₃C—CH₂C—H
稀 OH⁻
OH
O
CH₃CH₂C—CH—C—H
H
CH₃
Ag(NH₃)₂OH
O
CH₃CH₂CHCH—C—OH
HO
CH₃
8. H₂C═C—C≡CH
H
H₂O, HgSO₄
H₂SO₄
O
H₂C═C—CCH₃
H
B₂H₆
H₂O₂, OH
O
HOCH₂CH₂—CCH₃
HBr
△
O
BrCH₂CH₂—CCH₃
OH
OH
H⁺
O
O
H₃C
Br
Mg
干醚
O
O
H₃C
MgBr
(1) CH₃CHO
(2) H⁺
O
CH₃CCH₂CH₂CHCH₃
OH


9.
H3CO
H3CO
FGA
OH
CHO
HO
10.
(1) Mg, H2O
(2) HCHO
(3) H2O
Br
CH2OH
PCC
CHO
11. 2CH3COCH3
NaOH
CH2(CO2Et)2
NaOEt
CO2Et

3.5.7 推测结构


1. A.
B.
H3C
OH
C.
2. A. H3C
C—CH3
B. H3C
C. H3C
CH2CH3
3.
OH
C—CH3
O

4 含氧化合物——羧酸及其衍生物

羧酸及其衍生物主要包括羧酸、酰卤、酸酐、羧酸酯、酰胺等化合物。

4.1 基本内容概述

4.1.1 制备

1. 羧酸的制备

(1) 伯醇及醛的氧化



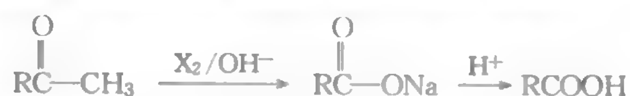
常用氧化剂为高锰酸钾、铬酸、硝酸等。若分子中同时存在双键、叁键等易被氧化的官能团时，则需要选用氧化性温和的氧化剂。如三氧化铬的稀硫酸溶液(Jones 试剂)，氧化银等，可选择性的氧化羟基或醛基成羧基。

如：



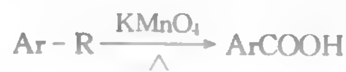
(2) 卤仿反应

甲基酮通过α-卤代生成α-三卤代酮，进一步碱性水解生成卤仿和相应的羧酸盐。该反应是将乙酰基转化为羧基的有效方法。常用试剂有卤素-氢氧化钠、次卤酸等。

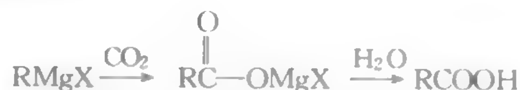


(3) 芳烃侧链氧化

有α-H的芳烃侧链的氧化是合成芳香羧酸的常用方法。常用氧化剂有高锰酸钾、重铬酸钾(钠)等。

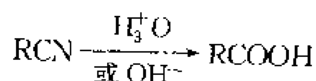


(4) 格氏试剂与二氧化碳反应



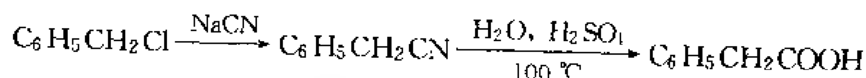
这是一条由卤代烃合成增加一个碳原子羧酸的重要方法。

(5) 腈的水解



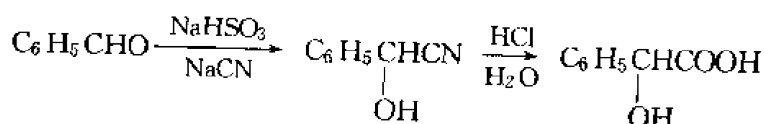
腈由卤代烃与氰化钠反应而得到，腈在酸或碱催化水解得到酸，这是由卤代烃合成增加一个碳原子的羧酸的另一个方法。该法一般只适用于从伯卤代烃出发合成羧酸。

[例1]

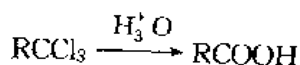


α-羟基酸可通过醛、酮与氢氰酸加成生成α-羟基腈，再水解得到。

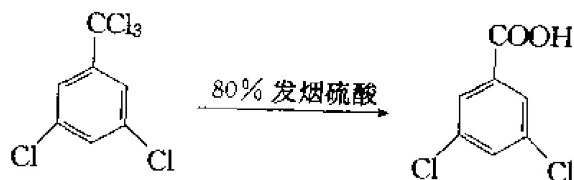
[例2]



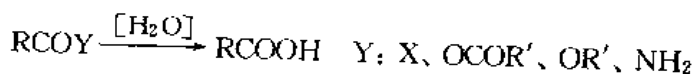
(6) 同碳三卤化物的水解



同碳三卤化物水解，也可以用来合成羧酸。

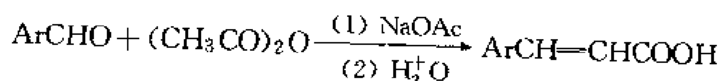


(7) 羧酸衍生物的水解



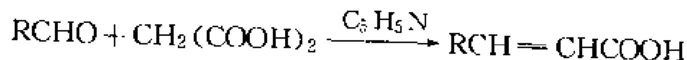
酰卤、酸酐、酯、酰胺等羧酸衍生物水解均可生成羧酸。

(8) 芳香醛和酸酐的缩合



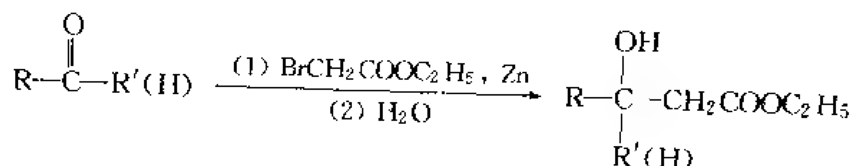
芳醛与酸酐在碱催化下反应生成β-芳基,α,β-不饱和酸。这是合成β-芳基,α,β-不饱和酸的实用方法。

(9) 醛与丙二酸的缩合



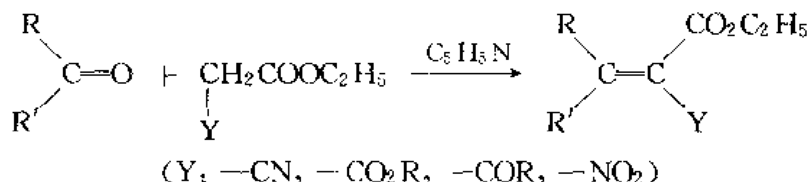
丙二酸与醛在吡啶等碱催化下发生缩合反应。再经加热脱羧生成α,β-不饱和酸。

(10) 醛、酮与α-卤代酸酯的缩合



α-卤代酸酯在锌存在下与醛或酮发生缩合反应，生成β-羟基酸酯(Refortnatsky 反应)。

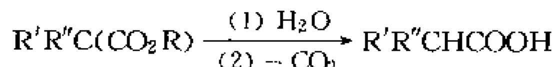
(11) 醛、酮与活泼亚甲基化合物的缩合



(Y：—CN，—CO_2R，—COR，—NO_2)

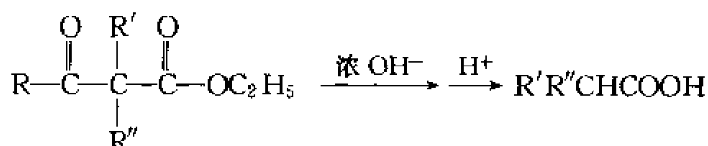
丙二酸酯、β-酮酸酯、β-二酮、氰基乙酸酯等活泼亚甲基化合物在碱催化下，与醛酮缩合，生成含有碳碳双键的产物。该反应称为 Knoevenagel 反应，生成的α，β-不饱和酸酯，经水解生成相应的酸，这是间接合成酸的一个方法。

(12) 丙二酸酯水解脱羧



丙二酸酯在碱性条件下，与卤代烃反应生成α-烃基或α，α-二烃基取代的丙二酸酯，再经水解、脱羧生成α-烃基或α，α-二烃基取代的乙酸。

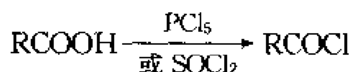
(13) β-酮酸酯的酸式分解



β-酮酸酯在浓的强碱中加热，发生酸式分解。可以得到α-烃基或α，α-二烃基乙酸。由于酸式分解条件下也可能伴随着酮式分解，此法不如丙二酸酯法好。

2. 酰卤的制备

将羧酸与三氯化磷、五氯化磷或亚硫酰氯一起加热，是制备酰氯最常用的方法。



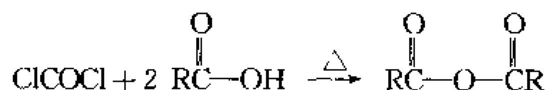
羧酸与三溴化磷反应则生成酰溴。

3. 酸酐的制备

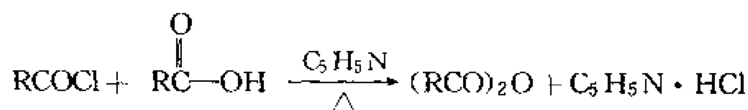
(1) 羧酸与强脱水剂一起加热生成酸酐。



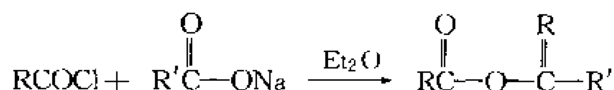
(2) 光气与羧酸一起加热可用于制备酸酐。



(3) 酰氯在吡啶存在下与羧酸一起加热是制备酸酐的另一个方法。



(4) 酰氯与羧酸盐反应，可以制备混酐。



(5) 酐与另一羧酸反应交换一个酰基，生成强酐。

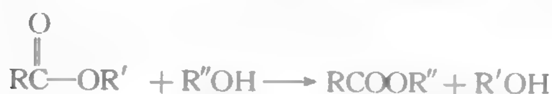


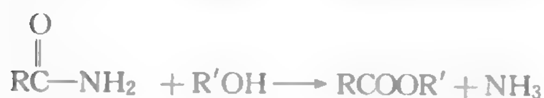
4. 酯的制备

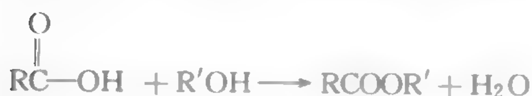
羧酸以及羧酸衍生物的醇解得到酯。











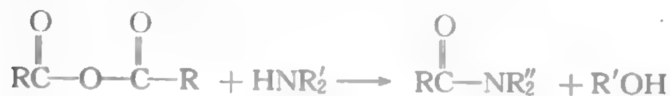
其中羧酸、酰氯、酸酐与醇反应制备酯的方法用得较多。

5. 酰胺的制备

羧酸、酰氯、酐、酯发生氨解反应都生成酰胺。









4.1.2 性质

1. 羧酸的性质

(1) 酸性

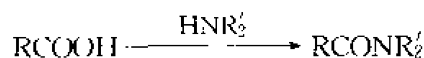


(2) 酰化反应

由羧酸直接变为酯、酸酐、酰卤、酰胺。







(3) 脱羧反应

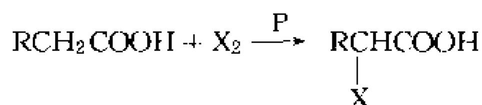




(4) 还原



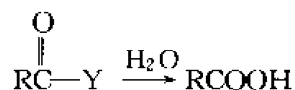
(5) α-卤代(Hell-Volhard-Zelimsky 反应)



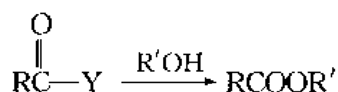
2. 羧酸衍生物的性质

(1) 水解反应

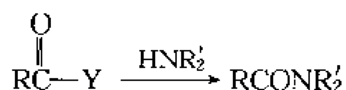
羧酸衍生物水解都生成羧酸。



(2) 醇解

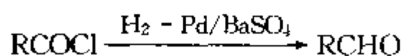


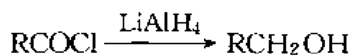
(3) 氨解

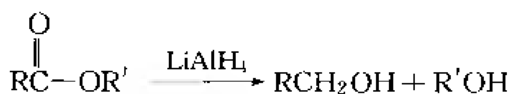


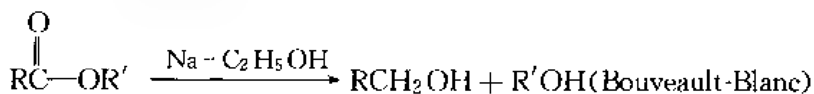
(4) 还原反应

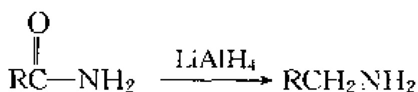
(Rosenmand 还原)



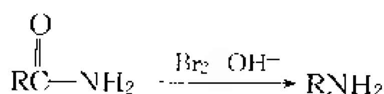




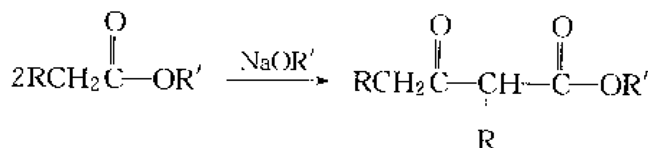




(5) Hoffmann 重排

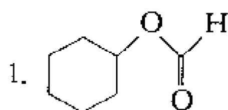


（6）酯缩合反应



4.2 历年考研试题精选

4.2.1 命名或写出结构式

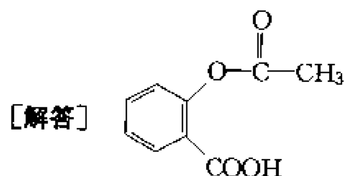
1. 

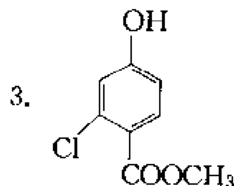
（南开大学 2005 年试题）

［解答］ 甲酸环己酯。甲酸和环己醇构成的酯。

2. 乙酰水杨酸

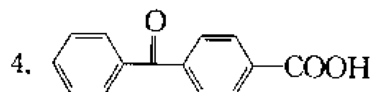
（石油大学华北 2003 年试题）

［解答］  。水杨酸是邻羟基苯甲酸的俗名，乙酰水杨酸是水杨酸中的羟基与乙酸成酯的产物。

3. 

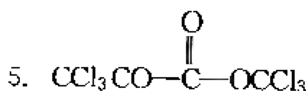
（华南理工大学 2005 年试题）

［解答］ 2-氯-4-羟基苯甲酸甲酯。以苯甲酸甲酯为母体命名。

4. 

（中山大学 2005 年试题）

［解答］ 4-苯甲酰基苯甲酯。以苯甲酸为母体，苯甲酰基为取代基。

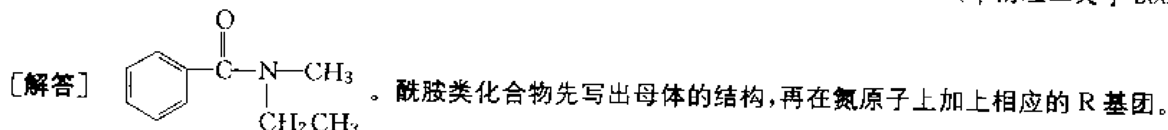
5. 

（浙江工业大学 2003 年试题）

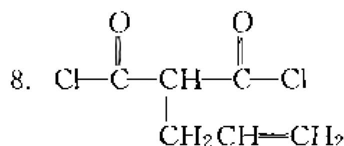
［解答］ 碳酸二(三氯甲基)酯。具有 RO—C(=O)—OR 的结构的化合物称为碳酸二 R 酯。

6. *N*-甲基-*N*-乙基苯甲酰胺

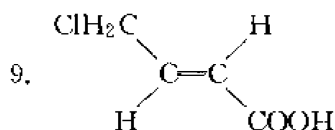
（华南理工大学 2004 年试题）



［解答］ 。酰胺类化合物先写出母体的结构，再在氮原子上加上相应的 R 基团。

7.  （浙江工业大学 2004 年试题）

［解答］ 乙二酸乙二醇酯。二元酸与二元醇组成的二元酯。

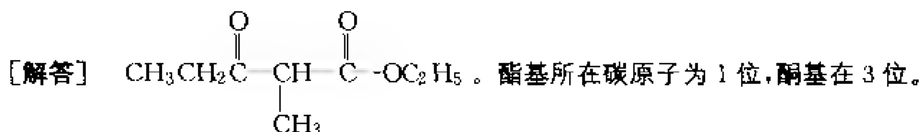
8.  （浙江工业大学 2004 年试题）

［解答］ 烯丙基丙二酰氯。以丙二酰氯作为母体，烯丙基作为取代基。

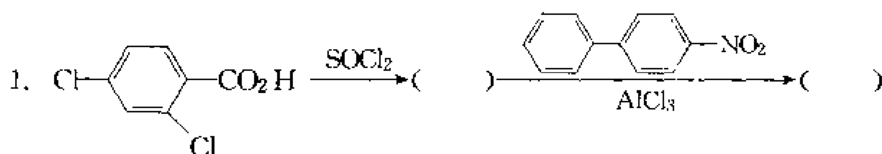
9. $ClH_2C(H)C=C(H)COOH$ （浙江工业大学 2004 年试题）

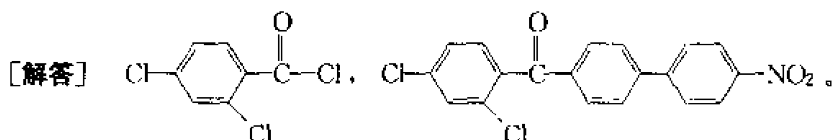
［解答］ 反-4-氯-2-丁烯酸。标出双键的位置和机理。

10. 2-甲基-3-戊酮酸乙酯 （江南大学 2003 年试题）

［解答］ 。酯基所在碳原子为 1 位，酮基在 3 位。

4.2.2 完成反应式

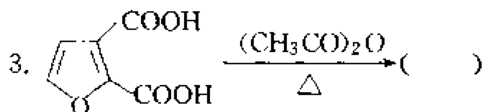
1.  （四川大学 2003 年试题）

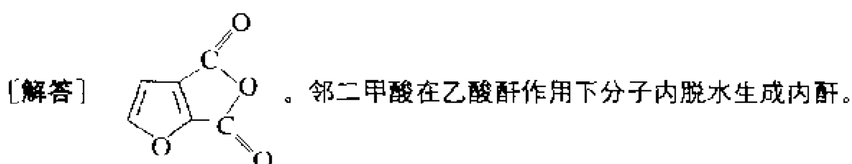
［解答］ 。

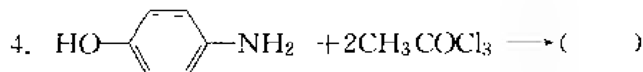
第一步羧酸与氯化亚砜反应生成酰氯，第二步是芳环上的傅克酰基化反应，由于硝基使苯环钝化，酰基化发生在不含硝基的苯环上，主要得到对应产物。

2.  （四川大学 2003 年试题）

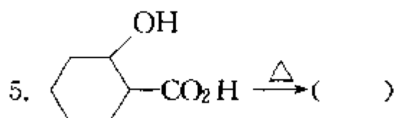
［解答］ 。典型的交叉酯缩合反应，乙酰乙酸乙酯提供 α-碳，甲酸酯提供酯基。

3.  （武汉化工学院 2003 年试题）

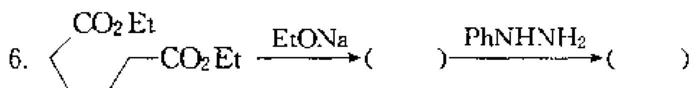
［解答］ 。邻二甲酸在乙酸酐作用下分子内脱水生成内酐。


4. HO—C_6H_4—NH_2 + $2CH_3COCl_3$ ⟶ (　　) （武汉化工学院 2003 年试题）

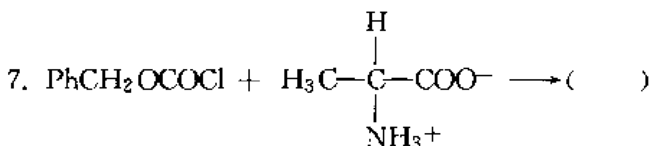
［解答］ $H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_4-NHCOCH_3$。氨基和羟基在 2 mol 酰氯作用下都发生酰基化反应。


5. （浙江大学 2005 年试题）

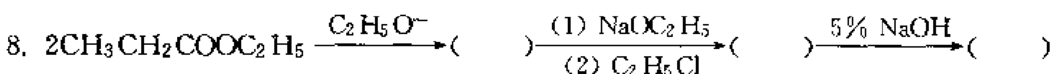
［解答］ 环己烯—COOH。β-羟基酸加热脱水生成α,β-不饱和酸。


6. （四川大学 2006 年试题）

［解答］ 2-乙氧羰基环戊酮（CO_2Et，=O），2-乙氧羰基环戊酮苯腙（CO_2Et，=NNHPh）。第一步发生分子内酯缩合形成环状β-酮酸酯；酮羰基和苯肼生成相应的苯腙。

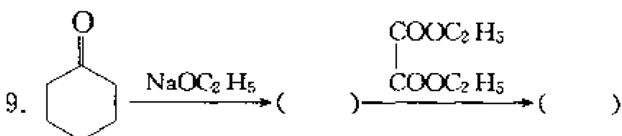

7. $PhCH_2OCOCl$ + $H_3C-CH(NH_3^+)-COO^-$ ⟶ (　　) （复旦大学 2005 年试题）

［解答］ $H_3C-CH(COOH)-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2Ph$。酰氯与氨基酸中的氨基发生氨解生成酰胺。

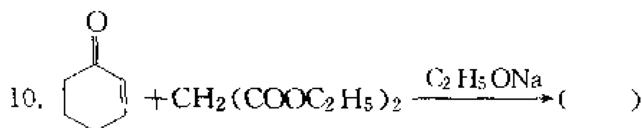

8. $2CH_3CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5O^-}$ (　　) $\xrightarrow[(2)\ C_2H_5Cl]{(1)\ NaOC_2H_5}$ (　　) $\xrightarrow{5\%\ NaOH}$ (　　)

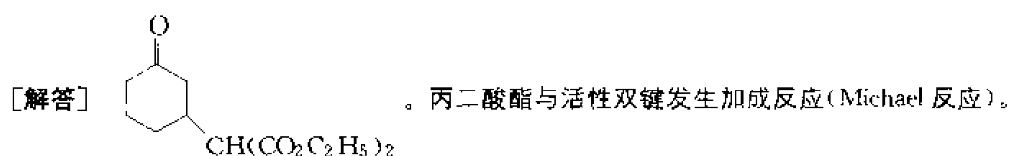
（四川大学 2003 年试题）

［解答］ $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH(CH_3)-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5$，$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C(C_2H_5)(CH_3)-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5$，$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH(CH_3)-C_2H_5$。第一步是酯在醇钠的作用下发生 Claisen 酯缩合生成β-酮酸酯。第二步是β-酮酸酯的α-活泼氢被 R 基团取代。第三步是 R 取代的β-酮酸酯在稀碱作用下发生水解，脱羧生成酮。

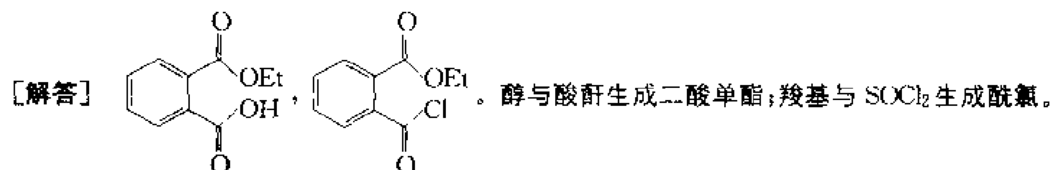

9. （浙江工业大学 2003 年试题）

［解答］ 环己酮α-碳负离子（⊖），2-（$\overset{O}{\overset{\|}{C}}-COOC_2H_5$）环己酮。酮在强碱醇钠作用下生成负碳离子，再与无α-H的酯缩合生成β-二酮类化合物。

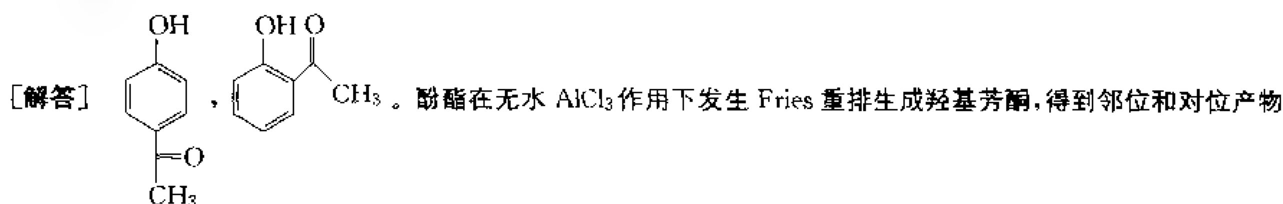

10. （南开大学 2005 年试题）

[解答] 
。丙二酸酯与活性双键发生加成反应(Michael 反应)。

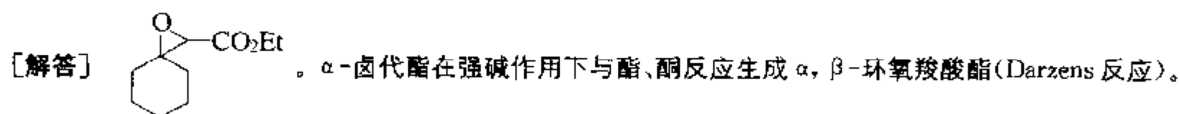

11. $\xrightarrow{C_2H_5OH}$(　　)$\xrightarrow{SOCl_2}$(　　)　　(中山大学 2005 年试题)

[解答] 
。醇与酸酐生成二酸单酯;羧基与 $SOCl_2$ 生成酰氯。

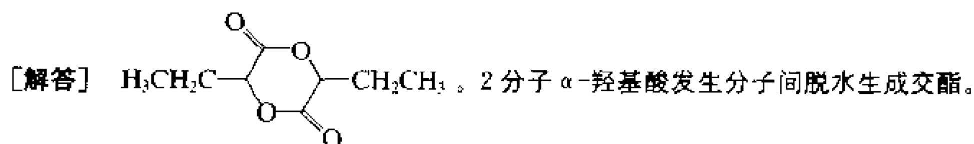

12. $\xrightarrow[\triangle]{AlCl_3}$(　　)+(　　)　　(中山大学 2006 年试题)

[解答] 
。酚酯在无水 $AlCl_3$ 作用下发生 Fries 重排生成羟基芳酮,得到邻位和对位产物的混合物。

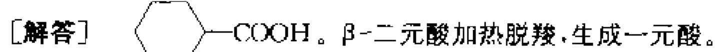

13. $+ClCH_2CO_2Et \xrightarrow[t-BuOH]{t-BuOK}$(　　)　　(复旦大学 2004 年试题)

[解答] 
。α-卤代酯在强碱作用下与醛、酮反应生成 α,β-环氧羧酸酯(Darzens 反应)。

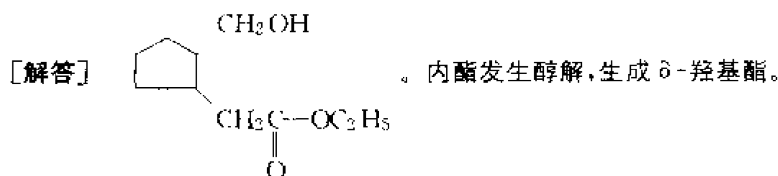

14. $2CH_3CH_2CH(OH)COOH \xrightarrow[\triangle]{H^+}$(　　)　　(郑州大学 2006 年试题)

[解答] 
。2 分子 α-羟基酸发生分子间脱水生成交酯。

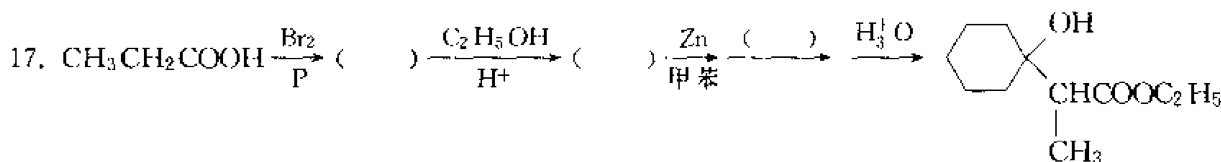

15. $\xrightarrow{\triangle}$(　　)　　(郑州大学 2006 年试题)

[解答] 
。β-二元酸加热脱羧,生成一元酸。

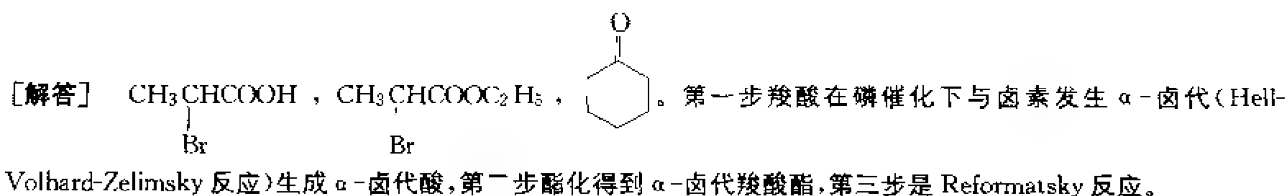

16. $+ \ C_2H_5OH \xrightarrow{H^+}$(　　)　　(青岛大学 2004 年试题)

[解答] 
。内酯发生醇解，生成δ-羟基酯。

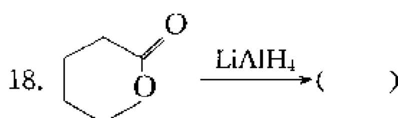
17. $CH_3CH_2COOH \xrightarrow[P]{Br_2} (\quad) \xrightarrow[H^+]{C_2H_5OH} (\quad) \xrightarrow[甲苯]{Zn} (\quad) \xrightarrow{H_3^+O}$

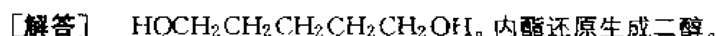


（大连理工大学 2004 年试题）

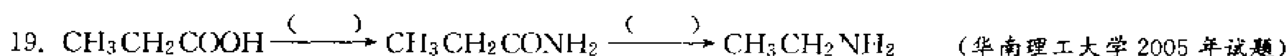


[解答] $CH_3CHCOOH$（Br），$CH_3CHCOOC_2H_5$（Br），环己酮。第一步羧酸在磷催化下与卤素发生α-卤代（Hell-Volhard-Zelimsky 反应）生成α-卤代酸，第二步酯化得到α-卤代羧酸酯，第三步是 Reformatsky 反应。

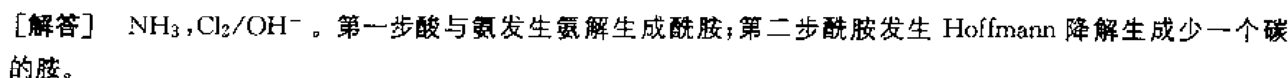
18.  $\xrightarrow{LiAlH_4} (\quad)$ （青岛科技大学 2004 年试题）



[解答] $HOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$。内酯还原生成二醇。



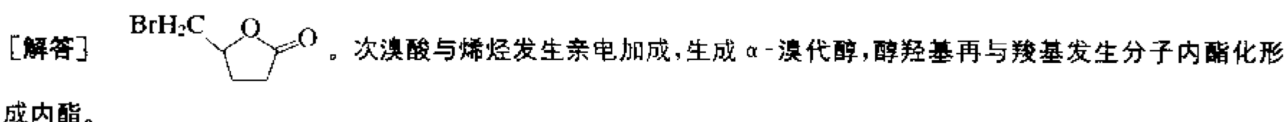
19. $CH_3CH_2COOH \xrightarrow{(\quad)} CH_3CH_2CONH_2 \xrightarrow{(\quad)} CH_3CH_2NH_2$ （华南理工大学 2005 年试题）

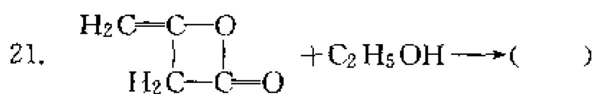


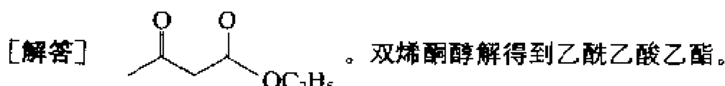
[解答] NH_3，Cl_2/OH^-。第一步酸与氨发生氨解生成酰胺；第二步酰胺发生 Hoffmann 降解生成少一个碳的胺。

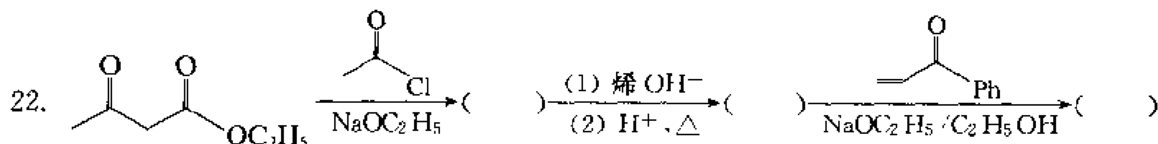


20. $H_2C{=}CHCH_2CH_2COOH + HOBr \longrightarrow (\quad)$ （兰州大学 2003 年试题）

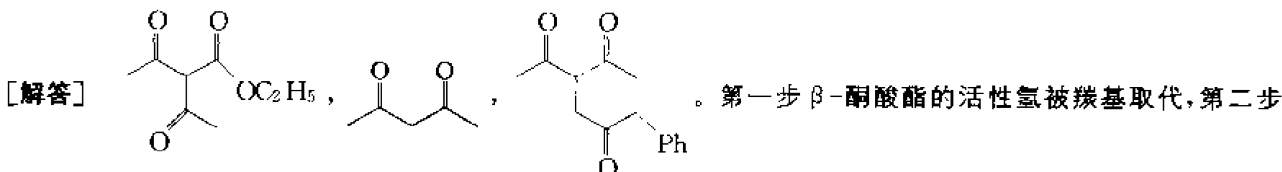
[解答] 
。次溴酸与烯烃发生亲电加成，生成α-溴代醇，醇羟基再与羧基发生分子内酯化形成内酯。

21.  $+ C_2H_5OH \longrightarrow (\quad)$ （南京大学 2005 年试题）

[解答] 
。双烯酮醇解得到乙酰乙酸乙酯。

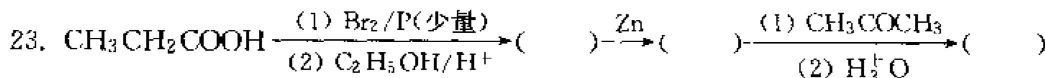
22. 

（北京理工大学 2005 年试题）

[解答] 
。第一步β-酮酸酯的活性氢被羰基取代，第二步



β-酮酸酯发生酮式分解；β-二酮的活性氢发生 Michael 加成反应。



23. $CH_3CH_2COOH \xrightarrow[(2)\ C_2H_5OH/H^+]{(1)\ Br_2/P(少量)} (\quad) \xrightarrow{Zn} (\quad) \xrightarrow[(2)\ H_3^+O]{(1)\ CH_3COCH_3} (\quad)$

（北京理工大学 2006 年试题）

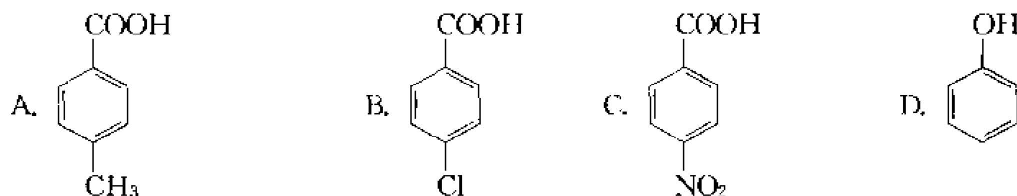
[解答] $CH_3CH(Br)COOCH_2CH_3$，$CH_3CH(ZnBr)COOCH_2CH_3$，$H_3C-C(OH)(CH_3)-CH(CH_3)-COOCH_2CH_3$。第一步 α-溴代、酯化；第二步生成锌试剂；第三步 Reformasky 反应。

21. $H-C(CH_3)(CH_2Ph)-COCl \xrightarrow[(2)\ Br_2-NaOH]{(1)\ NH_3}$ (　　)　　（大连理工大学 2005 年试题）

[解答] $H-C(CH_3)(CH_2Ph)-NH_2$。酰氯氨解生成酰胺，再发生 Hoffmann 降解生成伯胺，其间手性胺的构型不变。

4.2.3 选择题和填空题

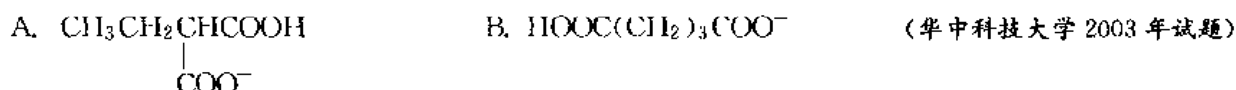
1. 请比较下列化合物的酸性大小(由大到小排列)(　　)。



（大连理工大学 2005 年试题）

[解答] C>B>A>D。芳香羧酸的酸性大于苯酚，D 酸性最小；苯环上带有吸电子基酸性增加，带斥电子基则酸性减弱。

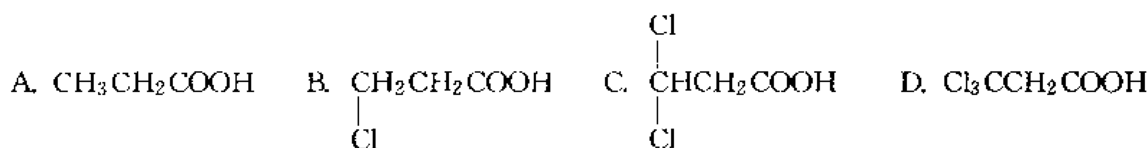
2. 比较酸性(　　)。



A. $CH_3CH_2CH(COO^-)COOH$　　B. $HOOC(CH_2)_3COO^-$　　（华中科技大学 2003 年试题）

[解答] A>B。分子中第二个羧基是吸电子基团，吸电子基团离子 COO^- 越远，影响越小。

3. 酸性由强到弱排序(　　)。



A. CH_3CH_2COOH　B. $CH_2(Cl)CH_2COOH$　C. $CHCl_2CH_2COOH$　D. Cl_3CCH_2COOH

（上海交通大学 2003 年试题）

[解答] D>C>B>A。吸电子基团使酸性增加，吸电子基团越强，对应的酸性越大。

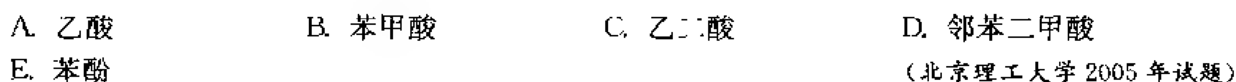
4. 比较酸性大小(　　)。



A. CH_3CH_2COOH　B. $CH_2=CHCOOH$　C. $HC\equiv CCOOH$　　（浙江大学 2004 年试题）

[解答] C>B>A。羧酸的大小与羧基直接相连的碳原子的电负性成正比。不同杂化的碳的电负性大小为 $C_{sp}>C_{sp^2}>C_{sp^3}$。

5. 比较下列化合物酸性强弱(　　)。

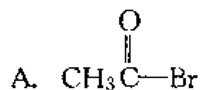


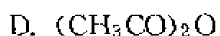
A. 乙酸　B. 苯甲酸　C. 乙二酸　D. 邻苯二甲酸

E. 苯酚　　（北京理工大学 2005 年试题）

［解答］ D>C>B>A>E。羧酸的两性大于苯酚；芳酸的酸性略大于脂肪酸；二元羧酸的酸性大于一元酸。

6. 下列化合物水解反应时反应酸性最大的是(　　)。

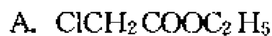


（上海交通大学 2003 年试题）

［解答］ A。羧酸衍生物水解活性次序为酰卤>酸酐>酯>酰胺。

7. 下列哪个酯的水解反应速度最快(　　)。

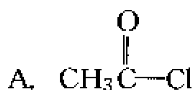
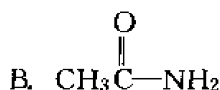
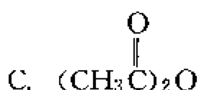
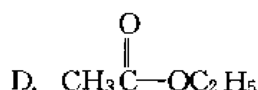





（吉林大学 2005 年试题）

［解答］ D。酯水解反应的速度与空间位阻和电子效应有关，羰基上有吸电子基团、空间位阻小都有利于水解反应。

8. 下列化合物酯化反应速率次序为(　　)。

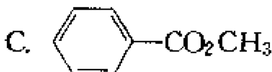





（四川大学 2003 年试题）

［解答］ A>C>D>B。羧酸衍生物酯化反应速率次序为：酰卤>酸酐>酯>酰胺。

9. 下列化合物发生水解反应活性最大的是(　　)。

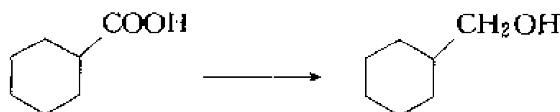




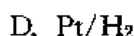
（大连理工大学 2004 年试题）

［解答］ A。羧酸酯水解反应时，吸电子基团的活性增加。

10. 实现以下反应选择什么试剂(　　)。



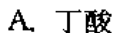
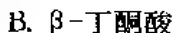
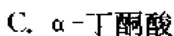
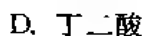


（武汉大学 2006 年试题）

［解答］ A。羧酸基团，用一般的还原剂都不反应，只有 $LiAlH_4$ 才能使其还原为醇。

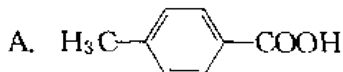
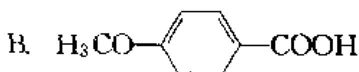
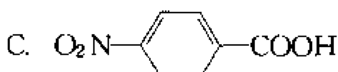
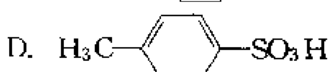
11. 下列化合物进行脱羧反应活性最大的是(　　)。

（上海交通大学 2004 年试题）

［解答］ B。A 和 D 不易脱羧，B 和 C 都易脱羧，其中 β-丁酮酸最易脱羧。

12. 下列化合物酸性最强的是(　　)。

（华南理工大学 2005 年试题）

［解答］ D。磺酸的酸性很强，仅次于硫酸。

13. 下列化合物中，酸性最强的是(　　)。

A. CH_3CH_2COOH　B. $HC\equiv CCOOH$　C. $CH_2=CHCOOH$　D. NCCOOH

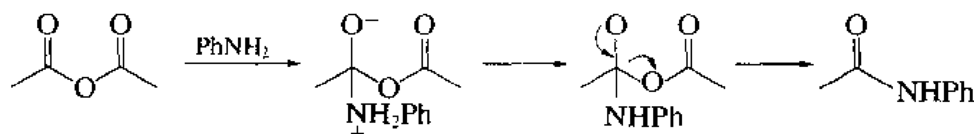
（郑州大学 2006 年试题）

［解答］ D。不同杂化的碳原子的电负性次序为：sp(C)>sp²(C)>sp³(C)，故 A，B，C 中 B 的酸性最强，又因为 —CN 的吸电子能力大于 $HC\equiv C—$，故 D 的酸性最强。

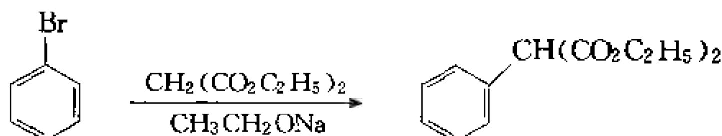
4.2.4 简答题

1. 指出苯胺与乙酸酐反应生成乙酰苯胺属于什么反应类型。（北京理工大学 2005 年试题）

［解答］ 羧酸及其衍生物可以与胺类反应生成酰胺，反应属于加成-消除机理。



2. 下列反应有无错误，若存在错误，请指出错误之处。



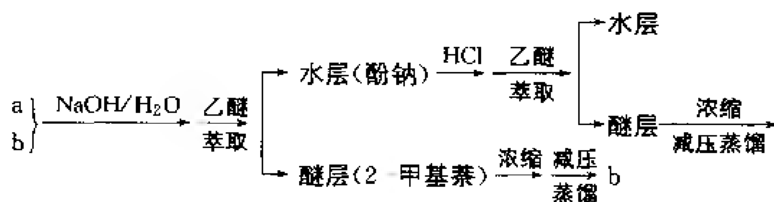
（中山大学 2003 年试题）

［解答］ 错误。由于溴与苯环发生 p-π 共轭，亲核试剂(丙二酸二乙酯负离子)难以取代溴，故反应难发生。

4.2.5 分离与鉴别题

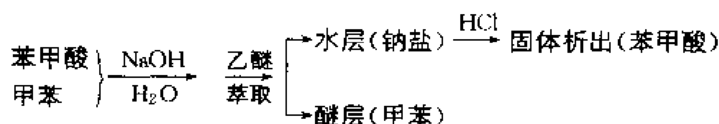
1. A. α-萘酚　B. α-甲基萘的混合物（武汉化工学院 2003 年试题）

［解答］ 酚有弱酸性，可溶于氢氧化钠，利用此性质将二者分离。



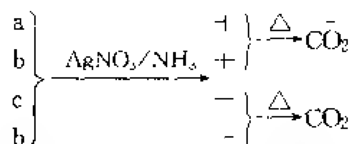
2. 用化学方法提纯：苯甲酸中含有少量甲苯。（北京理工大学 2005 年试题）

［解答］ 利用苯甲酸的酸性，碱析法提纯



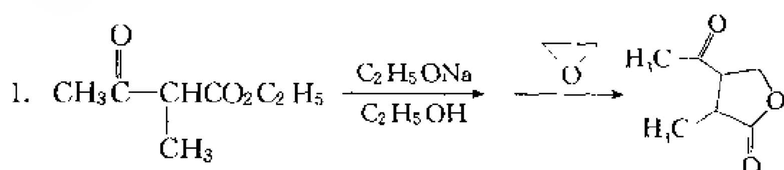
3. a. 甲酸　b. 草酸　c. 丙二酸　d. 丁二酸（武汉化工学院 2001 年试题）

［解答］ 甲酸是液体，其余为固体。



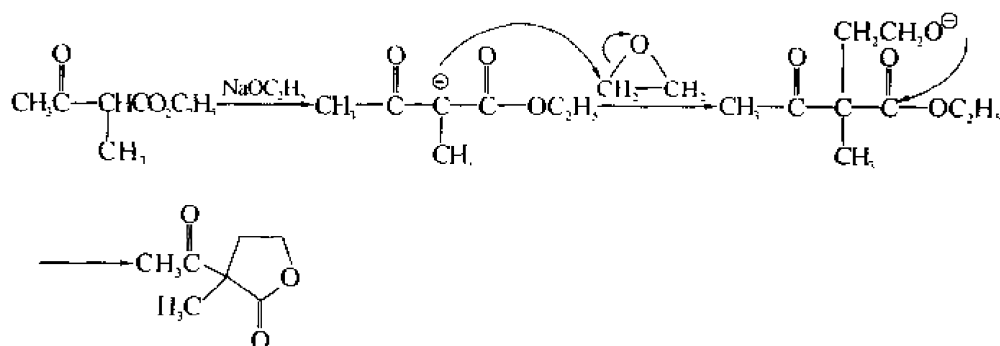
4.2.6 机理题

1.

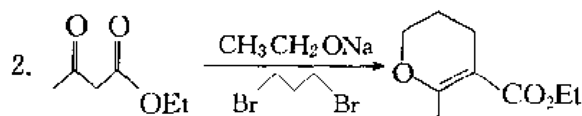


（南开大学 2004 年试题）

［解答］ β-酮酸酯在醇钠作用下形成负离子，与环氧发生碱性开环形成氧负离子，再发生分子内酯交换形成内酯。

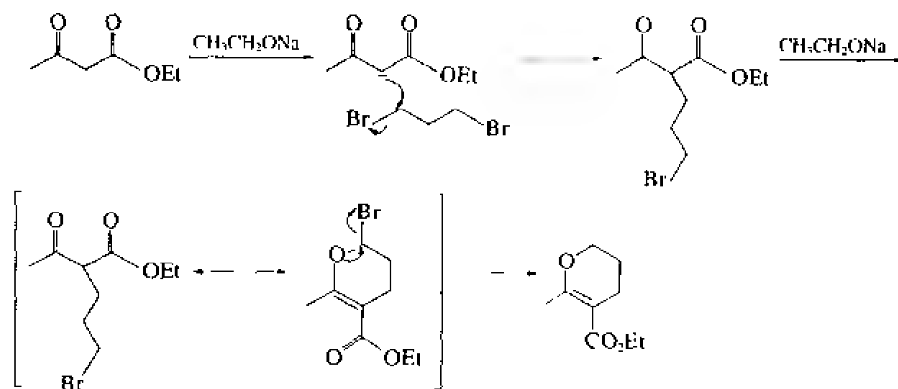


2.

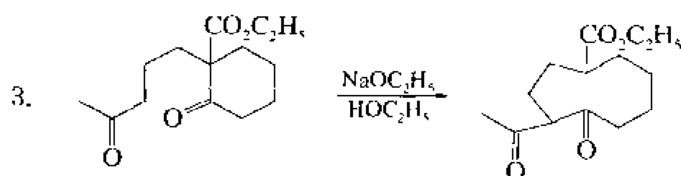


（清华大学 2005 年试题）

［解答］

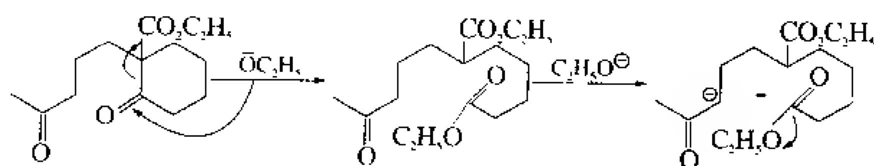


3.

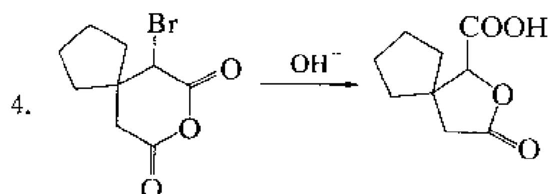


（武汉大学 2002 年试题）

［解答］ 第一步是β-酮酸酯发生酯缩合的逆反应，第二步是酮酯缩合。

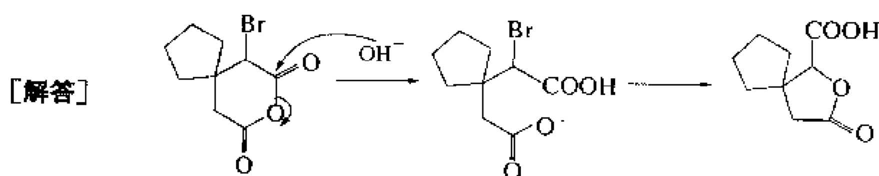


4\.

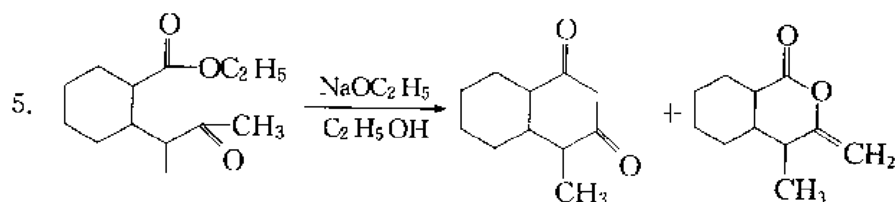


（清华大学 2005 年试题）

［解答］

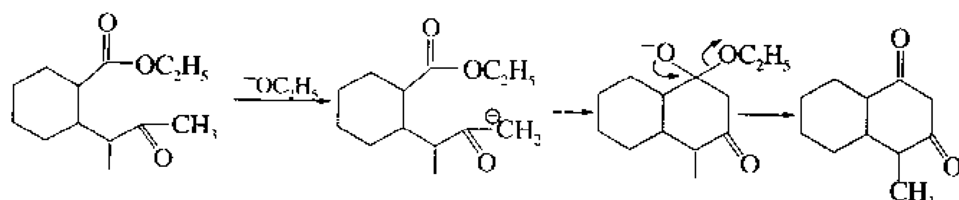


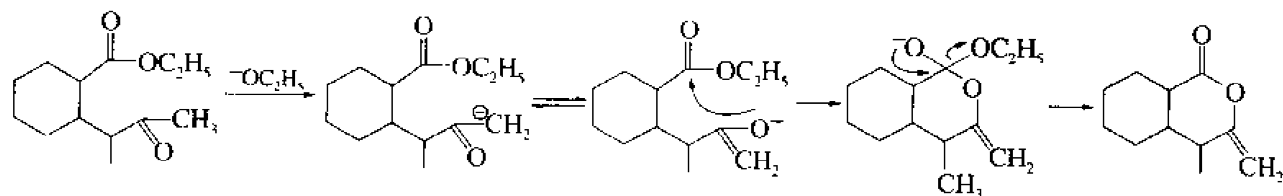
5\.



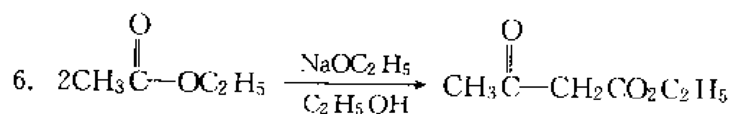
（南开大学 2002 年试题）

［解答］ 第一个产物是按酮酯缩合机理形成的，第二个产物是酮发生烯醇互变，烯醇与酯发生酯交换反应而生成的。



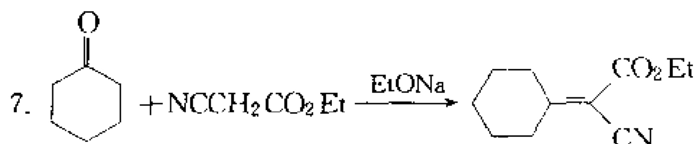


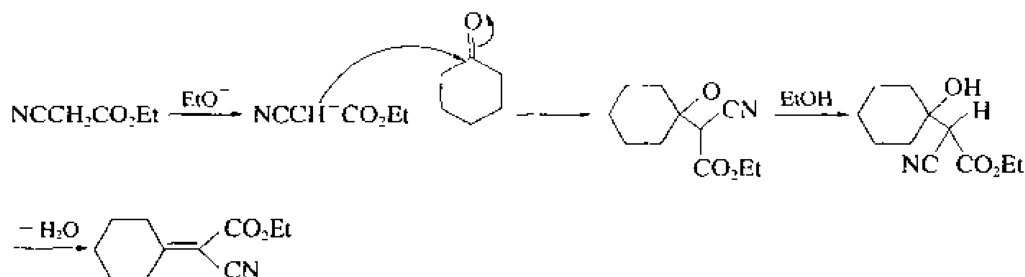
6\.



（上海交通大学 2003 年试题）

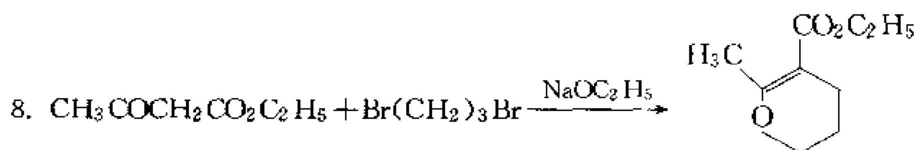
［解答］ Claisen 酯缩合生成β-酮酸酯。





（兰州大学 2005 年试题）

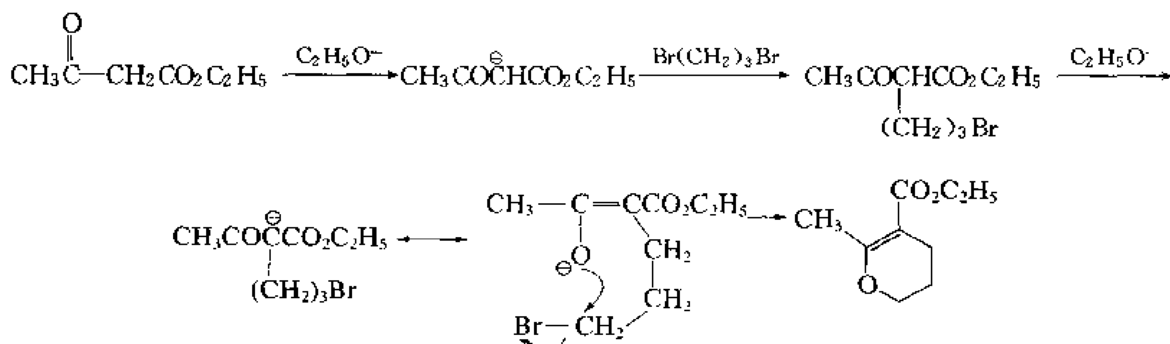
［解答］

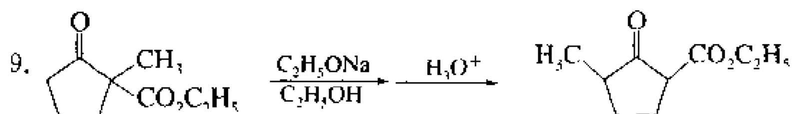


8. $CH_3COCH_2CO_2C_2H_5 + Br(CH_2)_3Br \xrightarrow{NaOC_2H_5}$

（兰州大学 1993 年试题）

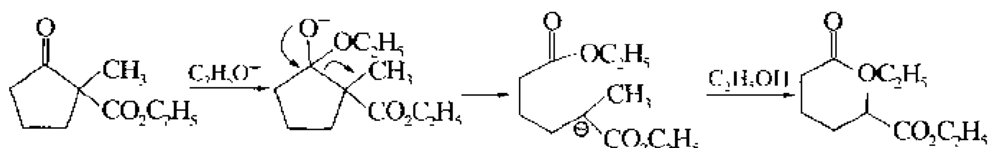
［解答］ 首先乙酰乙酸乙酯在醇钠作用下与卤代烃发生取代反应，乙酰基烯醇互变成氧负离子，再与二溴化合物中的另一个溴发生分子内亲核取代。

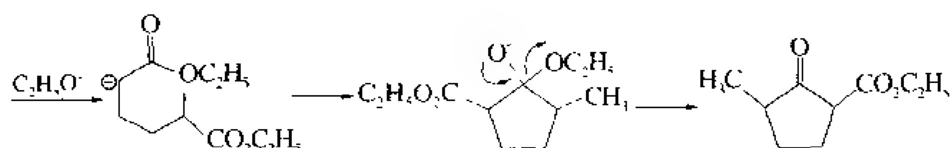


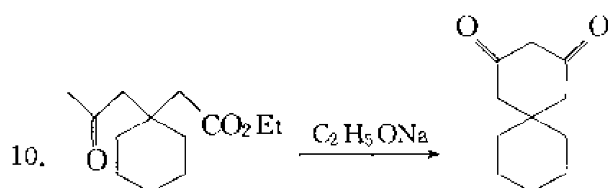


（石油大学(华东)2004 年试题）

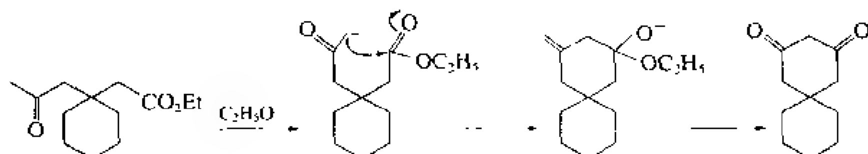
［解答］ 反应物是不含活泼氢的β-酮酸酯，不稳定，发生酯缩合的逆反应，再发生酯缩合生成较稳定的β-酮酸酯。





10.  （郑州大学 2006 年试题）

［解答］

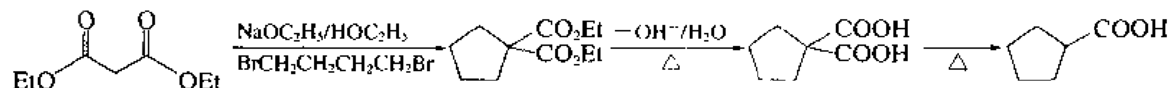




4.2.7 合成题

1. 丙二酸二乙酯⟶环戊烷甲酸 （四川大学 2005 年试题）

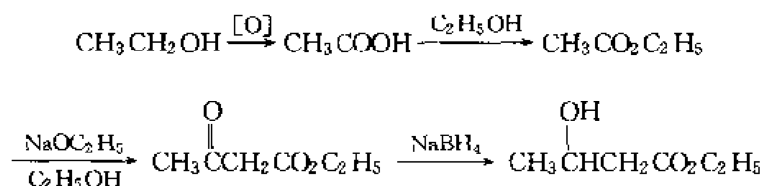
［解答］

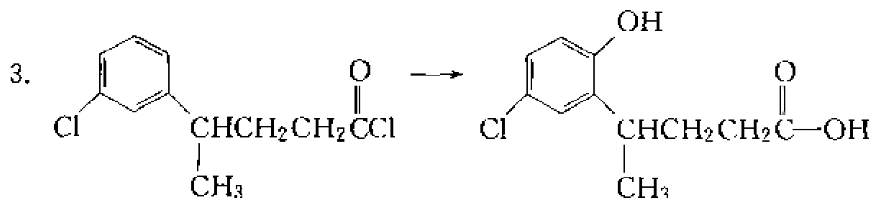


2. 以乙醇为唯一原料合成：$CH_3CH(OH)CH_2CO_2C_2H_5$。 （浙江大学 2004 年试题）

［解答］ 产物可以由乙酰乙酸乙酯用硼氢化钠而得。

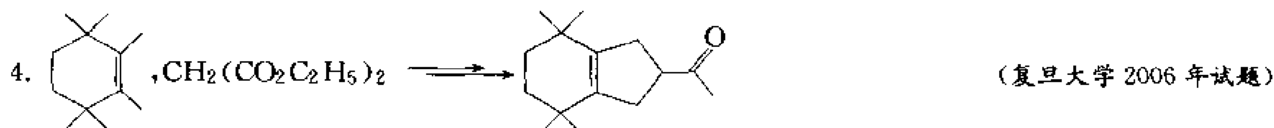
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3COOH \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3CO_2C_2H_5$$



3.  （南开大学 2003 年试题）

［解答］ 由所要合成的目标分子分析可知，产物可由相应的内酯水解而来。内酯由环酮氧化得到；环酮由起始原料经酰基化反应而得。

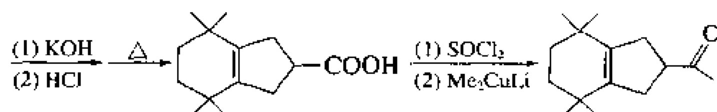
$\xrightarrow{AlCl_3}$ $\xrightarrow{RCO_3H}$ $\xrightarrow[H_2O]{NaOH}$ $\xrightarrow{H_3O^+}$



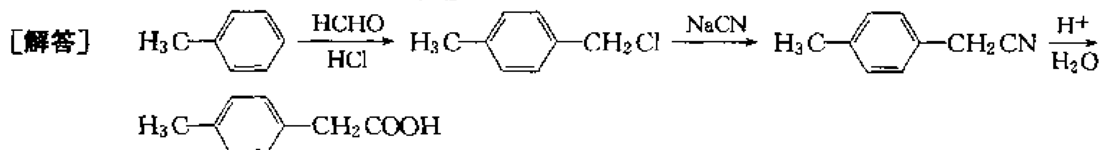
4. $,CH_2(CO_2C_2H_5)_2 \longrightarrow$ （复旦大学 2006 年试题）

［解答］

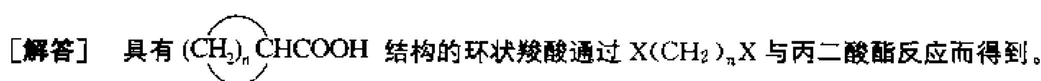
$\xrightarrow{NBS}$ $\xrightarrow[NaOEt]{CH_2(CO_2C_2H_5)_2}$



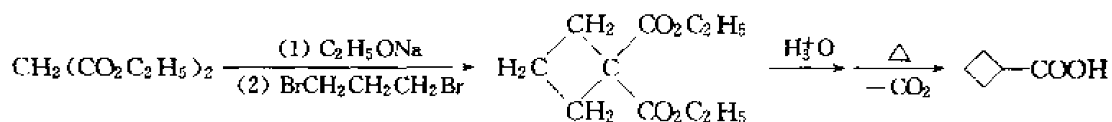
5. H_3C—⬡ ⟶ H_3C—⬡—CH_2COOH （郑州大学 2006 年试题）

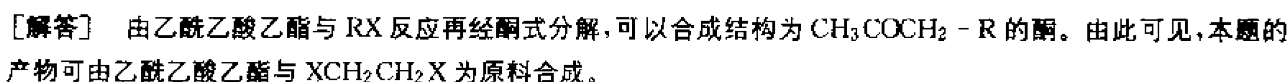


6. $CH_2(CO_2C_2H_5)_2 \longrightarrow$ ◇—COOH （石油大学(华东)2003 年试题）



［解答］ 具有 $(CH_2)_n$CHCOOH 结构的环状羧酸通过 $X(CH_2)_nX$ 与丙二酸酯反应而得到。



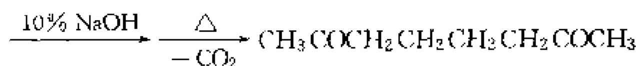


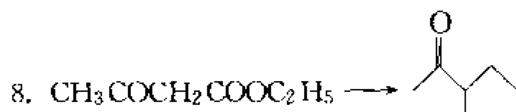
7. $CH_3COCH_2COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2COCH_3$ （南京工业大学 2004 年试题）

［解答］ 由乙酰乙酸乙酯与 RX 反应再经酮式分解，可以合成结构为 CH_3COCH_2-R 的酮。由此可见，本题的产物可由乙酰乙酸乙酯与 XCH_2CH_2X 为原料合成。

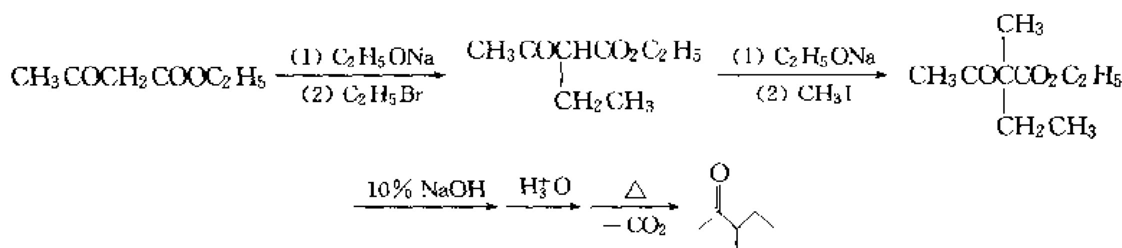
$$2CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[(2)\ BrCH_2CH_2Br]{(1)\ C_2H_5ONa} \begin{array}{c} CH_3COCHCO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3COCHCOOC_2H_5 \end{array}$$





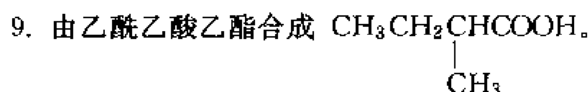
8. $CH_3COCH_2COOC_2H_5 \longrightarrow$  （华东理工大学 2002 年试题）

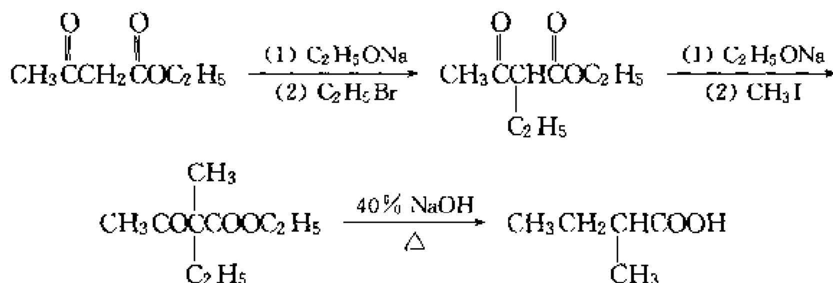
［解答］ 目标分子具有 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{R'}{\underset{|}{CH}}-R''$ 的结构，可通过乙酰乙酸乙酯分别与 R′X 和 R″X 反应，再经酮式分解得到。

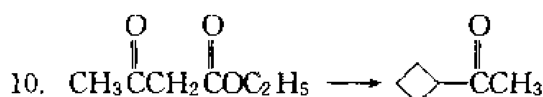


9. 由乙酰乙酸乙酯合成 $CH_3CH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCOOH$。 （浙江大学 2004 年试题）

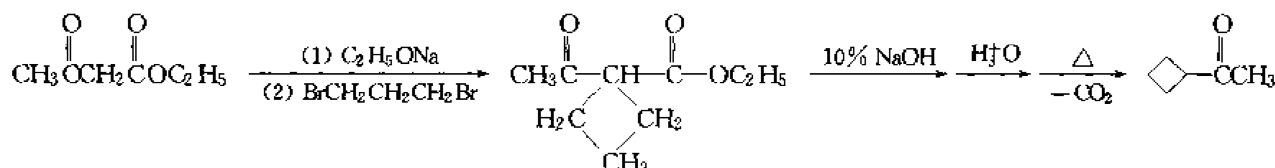
［解答］ 乙酰乙酸乙酯经两次烷基化得到 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{R'}{\underset{R''}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5$，经酸式分解生成二取代的乙酸 R′R″CHCOOH。

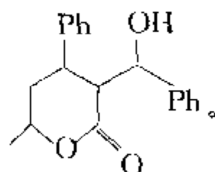




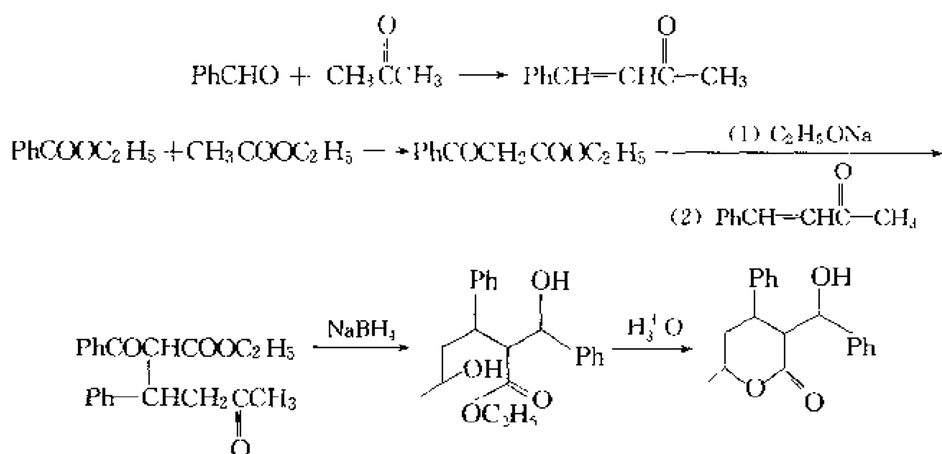
10.  （上海交通大学 2004 年试题）

［解答］ 结构为 $(CH_2)_n$CHCOCH$_3$ 的酮，是以乙酰乙酸乙酯和 $X(CH_2)_nX$ 为原料，经酮式分解而制得。

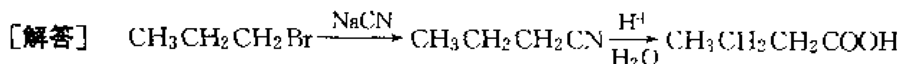


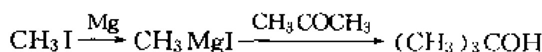
11. 以 PhCHO、PhCOOEt、丙酮、乙酸乙酯为原料合成 。 （南京大学 2004 年试题）

[解答] 分析产物可由 $PhCOCH_2COOC_2H_5$ 和 $PhC=CHCOCH_3$ 中间体而来，苯甲醛和丙酮缩合得到 $PhC=CHCOCH_3$，苯甲酸乙酯和乙酸乙酯缩合则得到另一中间体 $PhCOCH_2COOC_2H_5$。

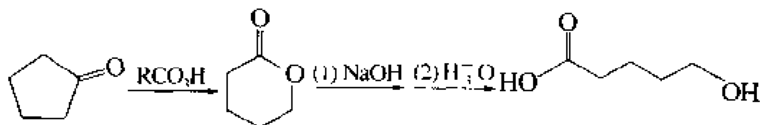


12. 以不超过三个碳的有机物合成 $CH_3CH_2CH_2COOC(CH_3)_3$。 （华南理工大学 2006 年试题）

[解答] 





13.  。 （中国科技大学 2002 年试题）

[解答] 羟基戊酸由相应的内酯水解而来，内酯则由环戊酮氧化得到。

4.2.8 推断题

1. 有两个二元酸 A 和 B，分子式都是 $C_5H_6O_4$。A 是不饱和酸，很容易脱羧，脱羧而生成 C，C 的分子式为 $C_4H_6O_2$。A 和 C 都没有顺反异构体和旋光异构体。B 是饱和酸，不易脱羧，而有顺反异构体和旋光异构体。写出 A，B，C 的所有结构式。 （上海交通大学 2003 年试题）

[解答] 计算 A 和 B 的不饱和度为 3，二元酸含有 2 个不饱和度，还有一个不饱和度可能是双键或环。由于 A 易脱羧，说明 A 具有丙二酸的结构，C 为不饱和一元酸且无顺反异构和旋光异构，故 C 为 3-丁烯酸。由 C 推得 A 是乙烯基丙二酸，B 为环丙烷二甲酸。答案为



A. $CH_2=CH-CH(COOH)_2$



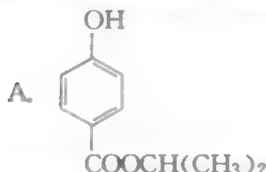


C. $CH_2=CH-CH_2COOH$

2. 某化合物 A，分子式为 $C_{10}H_{12}O_3$，不溶于水、稀盐酸和碳酸氢钠溶液。A 与稀氢氧化钠长时间加热后以水蒸气蒸馏，从馏出液中可以分离出化合物 B，B 可发生碘仿反应。水蒸气蒸馏后剩下的溶液酸化得沉淀 C，分子式为 $C_7H_6O_3$，C 能与 $NaHCO_3$ 溶液作用放出二氧化碳，与三氧化铁溶液作用呈紫色，C 发生一硝化反应时主要产物只有一种。试推测 A，B，C 的结构。

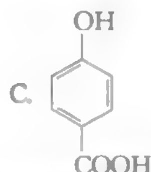
（江南大学 2004 年试题）

［解答］ 由 A 的分子式可以推断化合物 A 是羧酸或羧酸衍生物，且 A 的结构中的不饱和度大于 3，初步推断 A 含有苯环，由 A 的化学性质可知 A 具有弱酸性，可能是苯酚。由题意 B 和 C 可由 A 碱性水解而来，则 A 是酯，B 为三个碳的醇，C 则是羧酸。可发生碘仿反应的三个碳的醇只有异丙醇。由 C 的化学性质可知，C 是对羟基苯甲酸，由 B 和 C 再推得 A 的结构。答案为





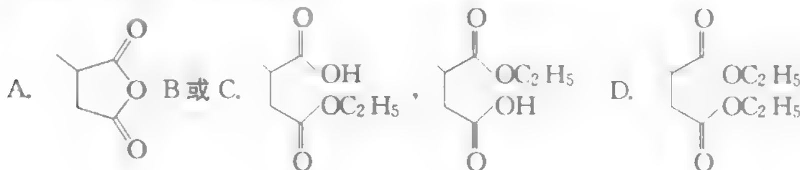
B. $(CH_3)_2CHOH$



3. 一羧酸衍生物 A 的分子式为 $C_5H_6O_3$，它与乙醇反应生成两个互为异构体的化合物 B 和 C，B 和 C 在 PCl_3 反应后再与乙醇作用都得到同一化合物 D。分别写出 A，B，C 和 D 的结构式。

（清华大学 2005 年试题）

［解答］ 计算 A 的不饱和度为 3，由题意可推测 A 是一不对称二元羧酸形成的环状酸酐。B 和 C 为二元酸单乙酯，D 则为二元酸二乙酯。答案为：



4.3 本章重点与难点回顾

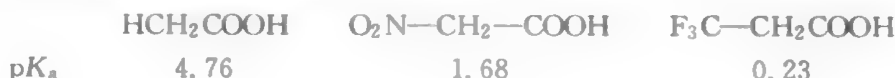
4.3.1 羧酸的酸性

有机化合物中羧酸是酸性最强的一类化合物，影响羧酸酸性的主要因素有以下几点。

1. 电子效应

电子效应包括诱导效应、场效应和共轭效应。

(1) 诱导效应　比较下列羧酸的酸性大小。



	HCH_2COOH	O_2N-CH_2-COOH	F_3C-CH_2COOH
pK_a	4.76	1.68	0.23

可以看出在乙酸的 α 位上引入吸电子基团使乙酸的酸性增加，且吸电子基团的吸电性越强，酸性也越强。

卤原子的诱导效应使酸性增强：



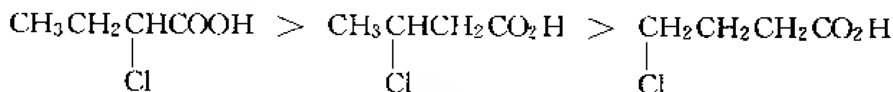
$$FCH_2COOH > ClCH_2COOH > BrCH_2COOH > CH_3COOH$$

卤原了数目增加，酸性也增加：



$$Cl_3CCO_2H > Cl_2CHCO_2H > ClCH_2CO_2H > CH_3COOH$$

酸性随卤原子与羧基之间距离增加而减弱：



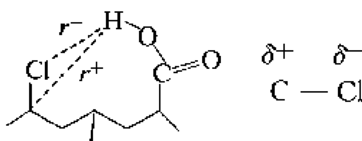
$$CH_3CH_2CH(Cl)COOH > CH_3CH(Cl)CH_2CO_2H > CH_2(Cl)CH_2CH_2CO_2H$$

(2) 场效应　通常是指通过空间或溶剂分子而不是通过 σ 键而发挥其影响的电子效应。

例如：



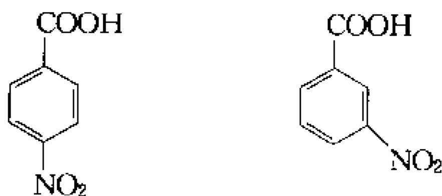
氯代酸的酸性不是增强而是减弱，只能用场效应来说明。



结构式中带负电子一端与羧基氢原子之间的距离(r^-)小于带正电荷的一端与羧基氢原子之间的距离(r^+)，电荷之间的作用力与距离平方成反比，$Cl^{\delta-}$ 阻止氢原子变成正电荷的质子离去，致使酸性减弱。

(3) 共轭效应　碳碳双键、羰基、硝基、磺酰基上产生的使碱稳定的共轭效应使酸性提高。

如苯甲酸上带有硝基时由于硝基的"－I"效应使酸性增强，而且，对位硝基比间位硝基影响更大。



因为 NO_2 在对位除了"－I"效应外，还有共轭效应起作用。

2. 杂化轨道

当主量子数相同时，s 轨道比 p 轨道有较低的能量，因此一个杂化轨道中，s 轨道成分越多它的能量就越低，对负电荷的吸引力也越强。轨道的稳定性和碳原子的电负性次序为：



$$sp(C) > sp^2(C) > sp^3(C)$$

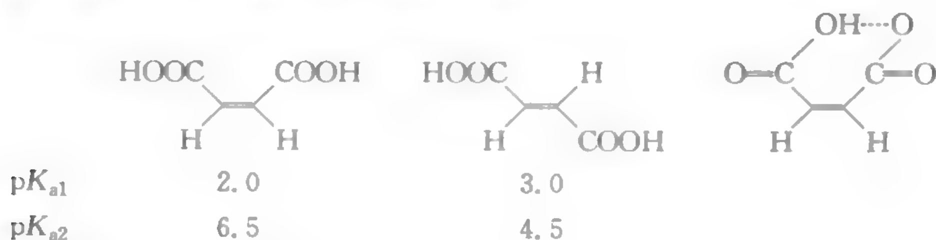
羧酸中与羧基相连的碳原子的杂化轨道越稳定，羧酸的酸性越强，即由弱到强的顺序为：



$$CH{\equiv}CCOOH \qquad CH_2{=}CHCOOH \qquad CH_3CH_2COOH$$

3. 氢键

顺-丁烯二酸的 pK_{a1} 要比反式异构体小，是由于电离出一个质子后生成的羧基负离子生成氢键而使负电荷分散，而第二个质子则又由于氢键而使其难以离去。



4.3.2 酯化反应和水解反应的速率

有机羧酸与醇的酯化反应的速率受酸和醇的烃基结构的影响，烃基结构越大，酯化反应速率越小，如不同结构的酸与甲醇反应的速率为：



这是由于烃基结构越大，空间位阻越大，亲核试剂进攻羧基的碳原子受到的阻碍也越大，因而酯化反应速率也越慢。

不同的醇与 CH_3COOH 酯化反应的速率为：

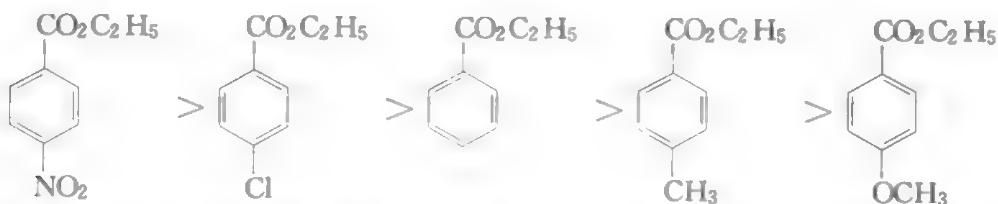


醇的烃基结构的大小，也对酯化反应的速率产生影响，同样，羧酸酯分子中烃基结构位阻越大，水解反应速率降低。水解速率次序为：

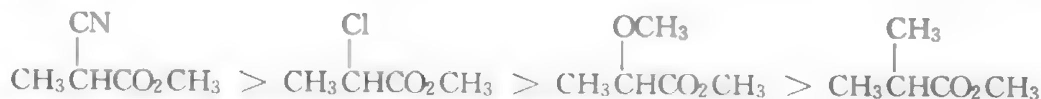


当酯的羰基碳所连接的烃基有吸电子基团时，酯的水解速率加快。吸电子基团离酯羰基越远，水解速率越慢，若烃基为供电子基团，则水解速率减慢。

下列化合物水解速率次序为：



$-NO_2$ 和 $-Cl$ 的吸电子作用使水解加速，$-CH_3$ 和 $-OCH_3$ 的供电子作用使水解减慢。同理，水解活性大小为：



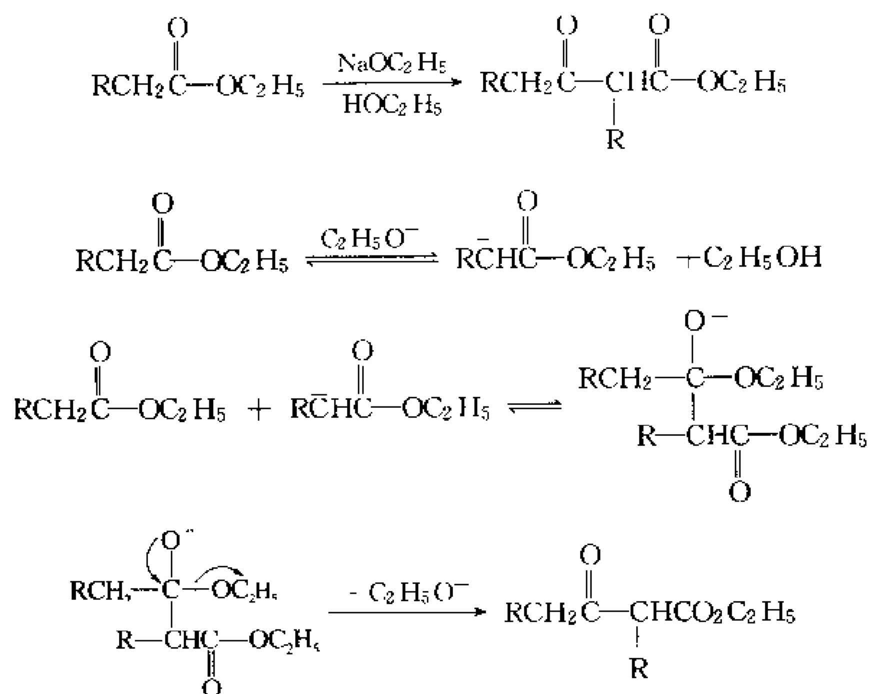
羧酸衍生物水解反应的活性大小是：酰氯>酸酐>酯>酰胺。

4.3.3 缩合反应及其机理

缩合反应是羧酸酯的一类重要反应。

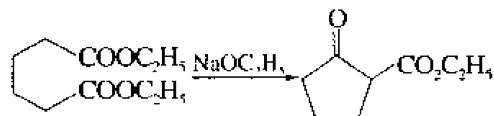
1. Claisen 酯缩合

含有 α-H 的酯在强碱作用下生成 β-酮酸酯的反应。



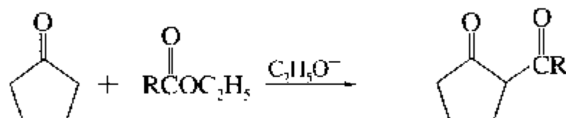
2. Dieckmann 缩合

二元酸酯发生分子内酯缩合，产物是环状的β 酮酸酯。

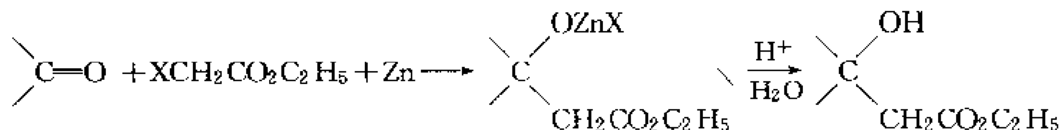


3. 酮酯缩合

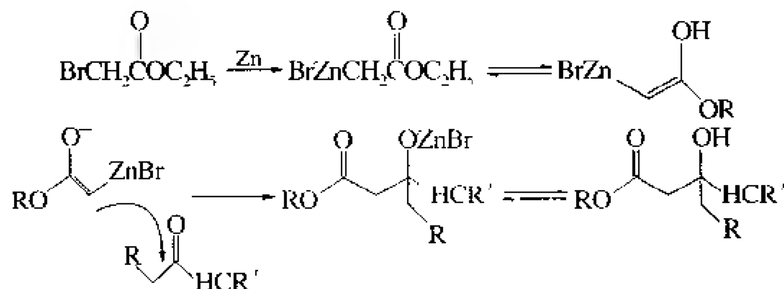
一分子酮在强碱作用生成碳负离子，再与另一分子酯发生缩合，生成β-二酮。



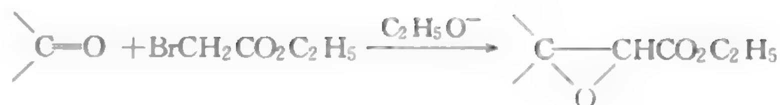
4. Reformastsky 反应



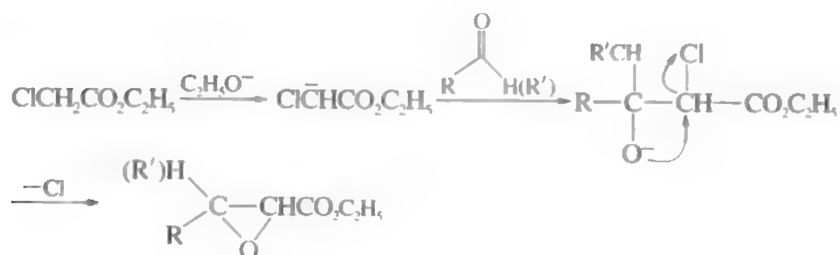
机理：



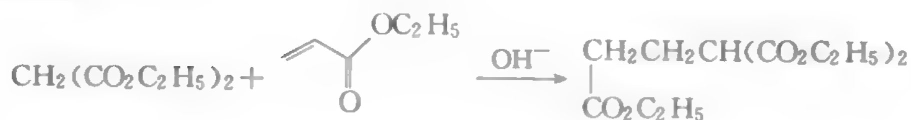
5. Darzens 反应



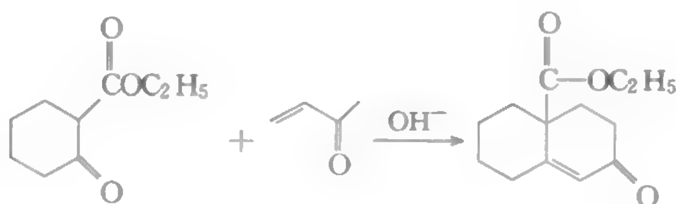
机理：



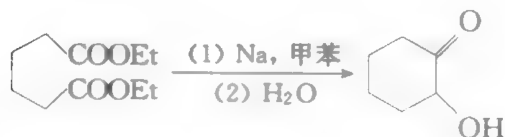
6. Michael 缩合



7. Robinsen 反应

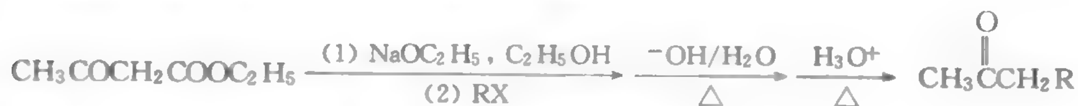


8. 酮醇缩合



4.3.4 β-酮酸酯在合成中的应用

1. 乙酰乙酸乙酯合成法（EAA 法）主要用于合成酮



采用不同的卤代烃可得到不同的产物

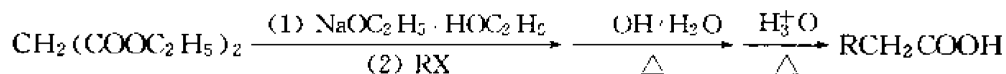


RX	
$CH_3(CH_2)_3Br$	$CH_3COCH_2(CH_2)_3CH_3$
$PhCH_2X$	$CH_3COCH_2CH_2Ph$
XCH_2COCH_3	$CH_3COCH_2CH_2COCH_3$
$CH_3C(=O)Cl$	$CH_3COCH_2C(=O)CH_3$
$ClCH_2COOC_2H_5$	$CH_3COCH_2CH_2COOH$

要上两个基团，必须分步进行。先上活性小的，后上活性大的，先上位阻大的，后上位阻小的。

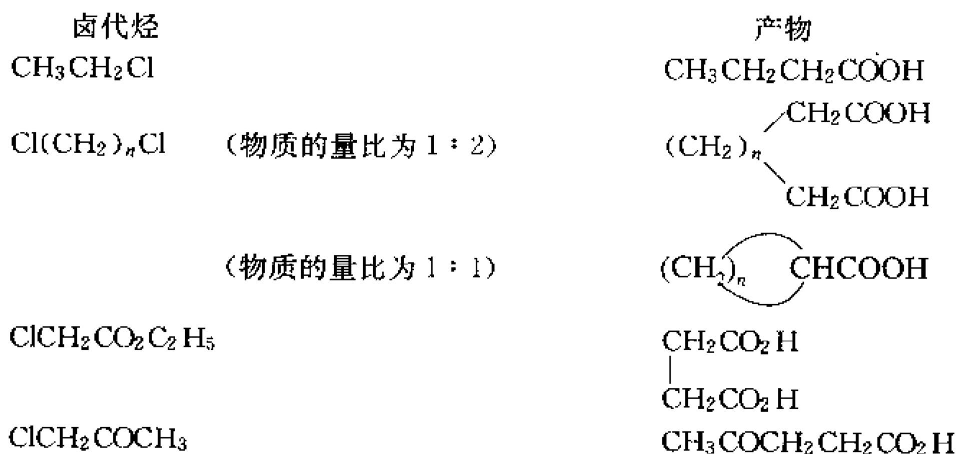
2. 丙二酸酯合成法(EM 法)

要上两个相同基团可同时进行。



$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[(2)\ RX]{(1)\ NaOC_2H_5 \cdot HOC_2H_5} \xrightarrow[\triangle]{OH^- \cdot H_2O} \xrightarrow[\triangle]{H_3^+O} RCH_2COOH$$

采用不同的卤代烃与丙二酸酯反应可得到不同的取代的乙酸。

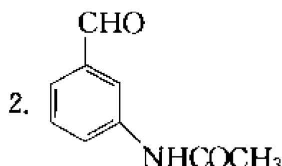


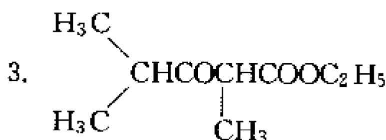
卤代烃		产物
CH_3CH_2Cl		$CH_3CH_2CH_2COOH$
$Cl(CH_2)_nCl$	(物质的量比为 1∶2)	$(CH_2)_n(CH_2COOH)_2$
	(物质的量比为 1∶1)	$(CH_2)_n$ 环 CHCOOH
$ClCH_2CO_2C_2H_5$		CH_2CO_2H—CH_2CO_2H
$ClCH_2COCH_3$		$CH_3COCH_2CH_2CO_2H$

4.4 习 题

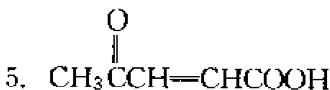
4.4.1 命名或写出结构式

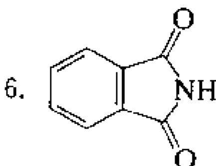
1. 环戊基甲酰氯 （江南大学 2003 年试题）

2.  （华南理工大学 2004 年试题）

3.  （华南理工大学 2004 年试题）

4. $HOOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOH$ （南开大学 2005 年试题）

5.  （大连理工大学 2004 年试题）

6.  （中山大学 2005 年试题）

7. 5-甲基-1，3-环己二烯甲酰氯 （浙江工业大学 2004 年试题）

8. 富马酸（华南理工大学 2006 年试题）

9. 水杨酸（华南理工大学 2005 年试题）

10. 2-苯基丙酰氯（华南理工大学 2005 年试题）

11. $(CH_3)_3CCOOH$（四川大学 2003 年试题）

12. N，N-二甲基甲酰胺（华南理工大学 2005 年试题）

13. 香蕉水（乙酸异戊酯）（北京理工大学 2005 年试题）

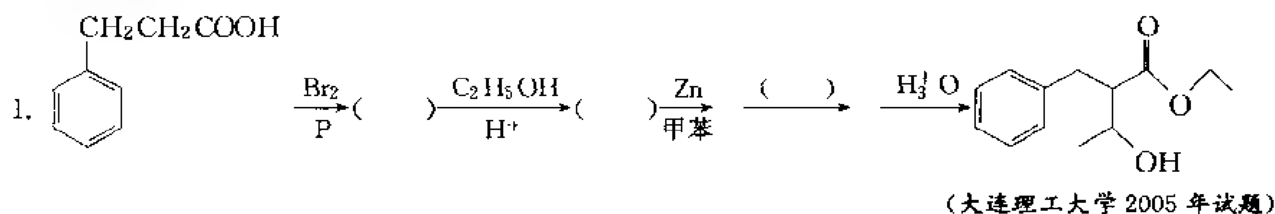
14. Cl—⟨苯环⟩—COCl（石油大学（华北）2004 年试题）

15. 乙二酸二乙二醇酯（武汉理工大学 2004 年试题）

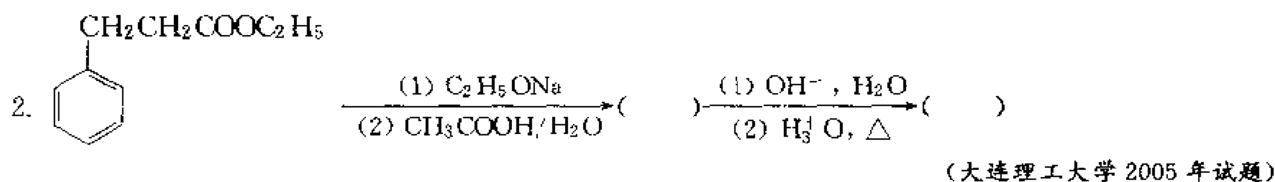
16. ⟨苯环⟩—CH_2O—C(=O)—H（湖南大学 2004 年试题）

17. HOOC—CH(Br)CH₂CH₂CH₂CH₂CH(Br)—COOH（武汉化工学院 2003 年试题）

4.4.2 完成反应式



（大连理工大学 2005 年试题）



（大连理工大学 2005 年试题）



（北京理工大学 2006 年试题）



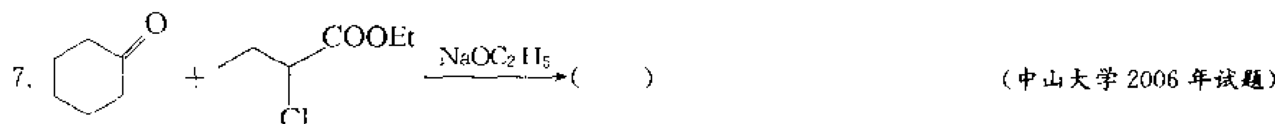
（华南理工大学 2005 年试题）



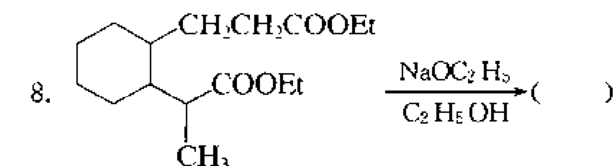
（武汉理工大学 2004 年试题）

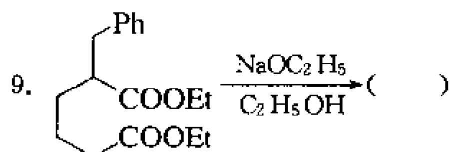


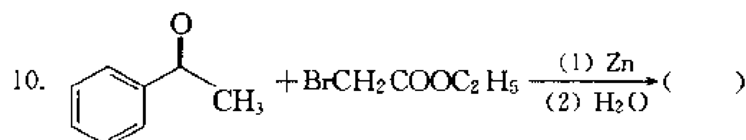
（浙江大学 2004 年试题）

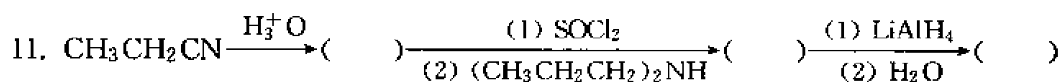


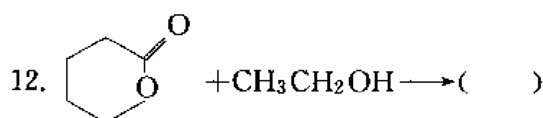
（中山大学 2006 年试题）

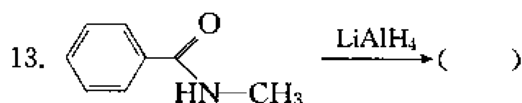
8. 
(中山大学 2005 年试题)

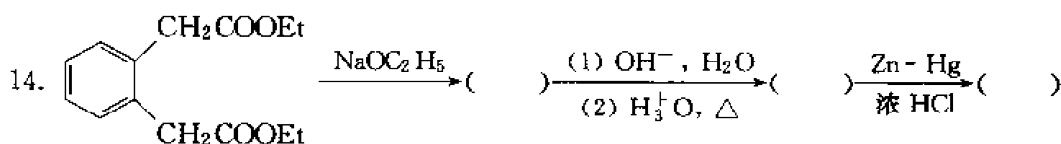
9. 
(武汉大学 2006 年试题)

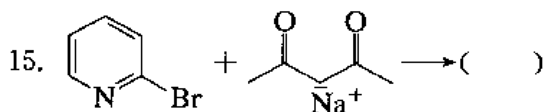
10. 
(郑州大学 2006 年试题)

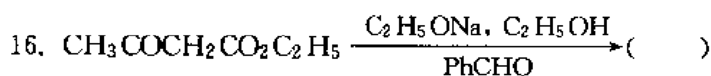
11. 
(江南大学 2004 年试题)

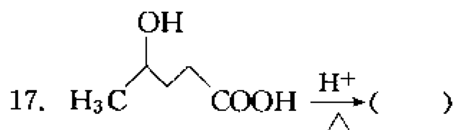
12. 
(上海交通大学 2003 年试题)

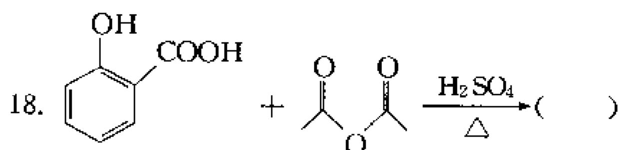
13. 
(南开大学 2005 年试题)

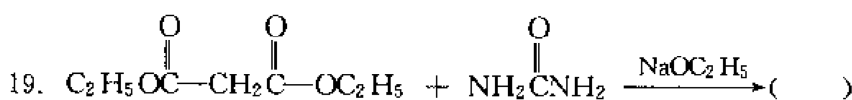
14. 
(兰州大学 2005 年试题)

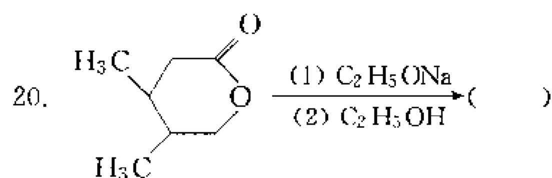
15. 
(复旦大学 2006 年试题)

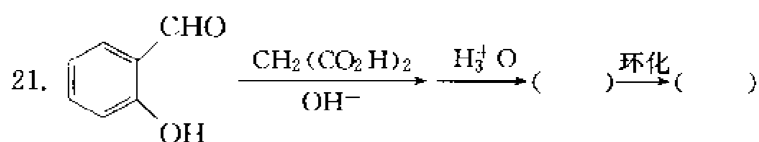
16. 
(南开大学 2003 年试题)

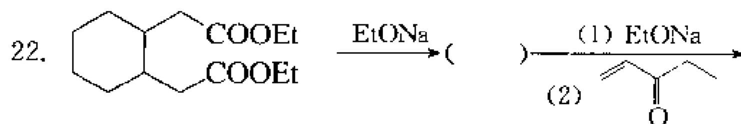
17. 
(武汉大学 2005 年试题)

18. 
(浙江大学 2005 年试题)

19. 
(浙江工业大学 2004 年试题)

20.  （中山大学 2003 年试题）

21.  （中山大学 2003 年试题）

22.  （中山大学 2006 年试题）

4.4.3 选择题和填空题

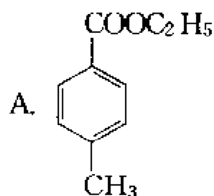
1. 戊二酸加热后生成的产物是（　　）。

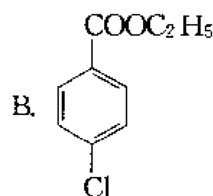
A. 酮$+CO_2+H_2O$　B. 酮$+CO_2$　C. 酮$+H_2O$　D. 酸酐$+H_2O$

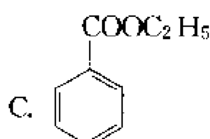
E. 酸酐$+CO_2$

（中山大学 2005 年试题）

2. 碱性条件下水解反应速率最大的化合物是（　　）。

A. 

B. 

C. 

（中山大学 2005 年试题）

3. 酸性大小比较（　　）。

A. 乙酸　B. 氯乙酸　C. 苯酚　D. 三氯乙酸

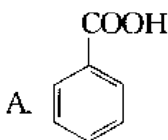
（武汉理工大学 2004 年试题）

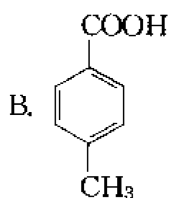
4. 下列化合物按水解速率从快到慢排列（　　）。

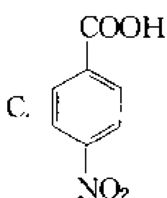
A. CH_3COOCH_3　B. $CH_3COOCH(CH_3)_2$

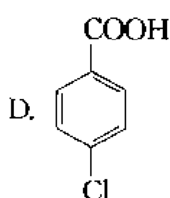
C. $HCOOCH_3$　D. $CH_3COOCH_2CH_3$　（江南大学 2004 年试题）

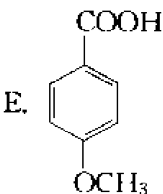
5. 下列化合物中酸性最强的是（　　）。

A. 

B. 

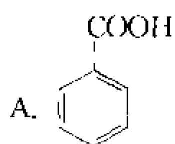
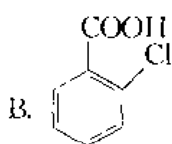
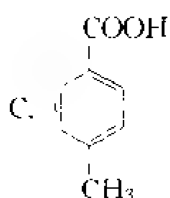
C. 

D. 

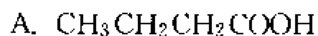
E. 

（浙江大学 2005 年试题）

6. 将下列化合物在水溶液中的酸性由强到弱排列（　　）。

A. 
B. 
C. 
（南开大学 2005 年试题）

7. 比较下列酸的酸性强弱（　　）。


A. $CH_3CH_2CH_2COOH$

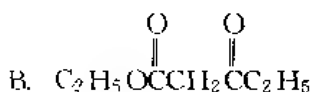

B. $CH_2=CHCH_2COOH$

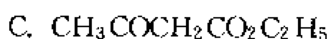

C. $CH_2=CHCH_2COOH$

（南京大学 2004 年试题）

8. 将下列化合物按酸性大小排序（　　）。

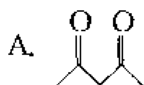
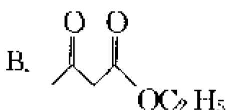
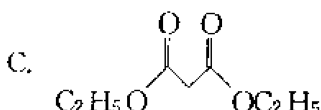
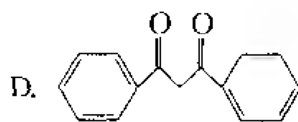
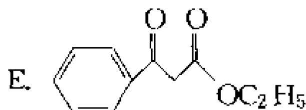

A. $CH_3COCH_2COCH_3$


B. $C_2H_5OC(=O)CH_2C(=O)C_2H_5$


C. $CH_3COCH_2CO_2C_2H_5$

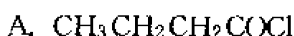
（浙江工业大学 2004 年试题）

9. 烯醇式含量最多的化合物是（　　）。

A. 
B. 
C. 
D. 
E. 

（中山大学 2005 年试题）

10. 请比较下列化合物与$(CH_3CH_2)_2NH$的反应活性（由大到小）（　　）。

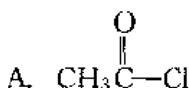

A. $CH_3CH_2CH_2COCl$

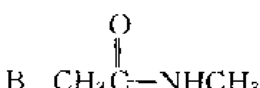

B. $(CH_3CO)_2O$

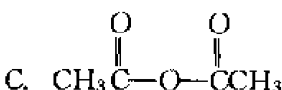

C. $CH_3CH_2CO_2CH_2CH_2CH_3$

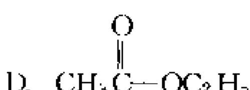
（大连理工大学 2005 年）

11. 下列化合物水解反应速率顺序为（　　）。


A. $CH_3C(=O)—Cl$

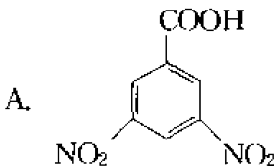
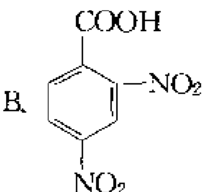
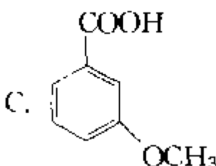
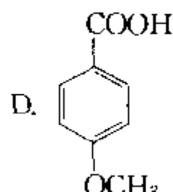

B. $CH_3C(=O)—NHCH_3$


C. $CH_3C(=O)—O—C(=O)CH_3$


D. $CH_3C(=O)—OC_2H_5$

（浙江大学 2004 年试题）

12. 下列化合物按酸性由强到弱排列（　　）。

A. 
B. 
C. 
D. 

（上海交通大学 2004 年试题）

4.4.4 简答题

1. 苯甲酰氯和环己基甲酰氯发生水解反应活性哪个高？（华东理工大学 2002 年试题）
2. 画出结构式，说明 3-羰基丁酸内酯主要以烯醇式存在的理由。（华东理工大学 2003 年试题）

3. 请解释为什么顺-丁烯二酸的 pK_{a1}(1.83)较反-丁烯二酸的 pK_{a1}(2.03)小，而顺-丁烯二酸的 pK_{a2}(6.07)较反-丁烯二酸的 pK_{a2}(4.44)大。 （石油大学(华北)2004 年试题）

4.4.5 分离与鉴别题

1. 可以鉴别乙酰乙酸乙酯和苯酚的试剂是(　　)。

A. 溴　　B. 三氯化铁　　C. 金属钠　　D. 苯肼

（上海交通大学 2003 年试题）

2. 用简便的化学方法分离

a. (H)(HOOC)C=C(H)($CO_2C_4H_9$-n)　和　b. (H)($C_2H_5O_2C$)C=C(H)($CO_2C_2H_5$)

（武汉化工学院 2003 年试题）

3. 用化学法鉴别：

a. 乙醛酸　b. 水杨酸　c. 乙二酸　d. 甲酸　e. 丙酮酸　f. 乙酸　（华中科技大学 2002 年试题）

4.4.6 机理题

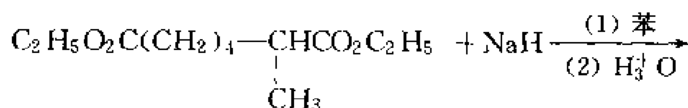
1. $CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{OH^-} CH_3COO^- + C_2H_5OH$ （南京工业大学 2006 年试题）

2. 3-亚苄基苯酞 $\xrightarrow[CH_3OH]{NaOCH_3}$ 2-苯基-1,3-茚二酮（Ph） （吉林大学 2005 年试题）

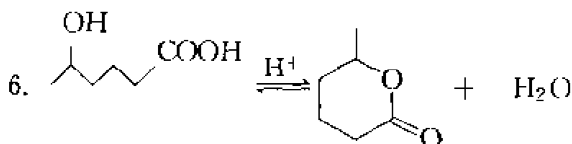
3. $\begin{matrix}CH_2CO_2C_2H_5\\|\\CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}$ + 环己酮 $\xrightarrow[H_3^+O]{t-BuOK}$ 亚环己基-$C(CO_2C_2H_5)CH_2CO_2C_2H_5$ （南京工业大学 2004 年试题）

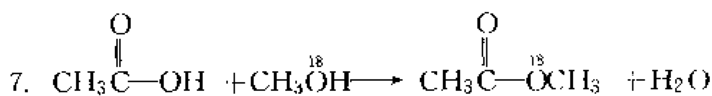
4. $CH_3CH_2CO_2CH_3 \xrightarrow{NaOCH_3} CH_3CH_2COCH(CH_3)CO_2CH_3$ （浙江工业大学 2004 年试题）

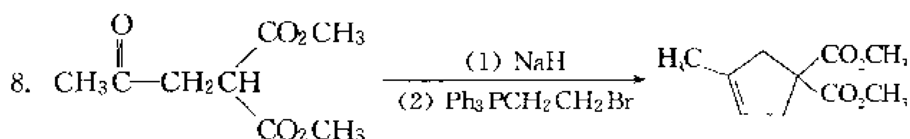
5. 写出以下 Dickman 反应的产物，并写出反应历程。



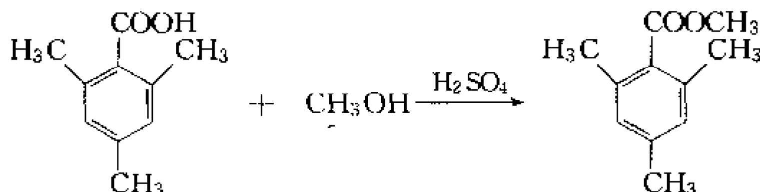
（中山大学 2002 年试题）

6.  （郑州大学 2005 年试题）

7.  （江南大学 2002 年试题）

8.  （南开大学 2004 年试题）

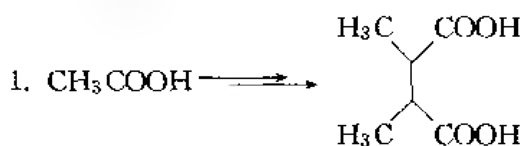
9. 在浓 H_2SO_4 催化下，2，4，6-三甲基苯甲酸与甲醇反应生成 2，4，6-三甲基苯甲酸甲酯。



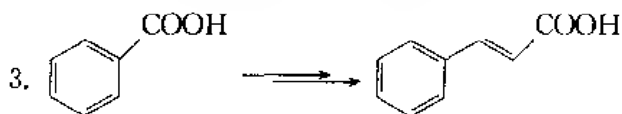
写出合理的机理，如按上述反应制备相应的酯，则在实验操作时的加料顺序应该是如何？

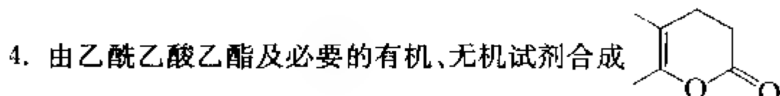
（南开大学 2004 年试题）

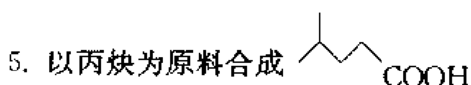
4.4.7 合成题

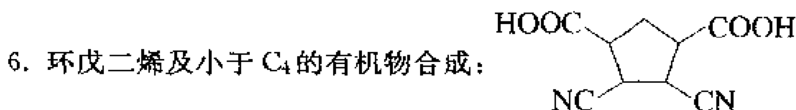
1.  （南京理工大学 2005 年试题）

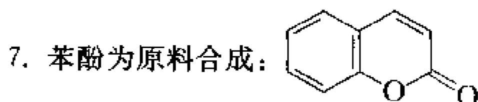
2. 由乙烯、丙二酸二乙酯合成己二酸 （华南理工大学 2005 年试题）

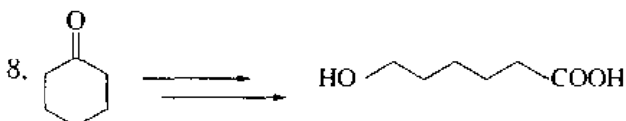
3.  （郑州大学 2006 年试题）

4. 由乙酰乙酸乙酯及必要的有机、无机试剂合成  （吉林大学 2006 年试题）

5. 以丙炔为原料合成  （北京理工大学 2006 年试题）

6. 环戊二烯及小于 C_4 的有机物合成： （大连理工大学 2005 年试题）

7. 苯酚为原料合成： （大连理工大学 2005 年试题）

8.  （上海交通大学 2004 年试题）

4.4.8 结构推断题

1. 二元酸 A 和 B，分子式均为 $C_4H_4O_4$。A 加热时易失水生成 C，分子式为 $C_4H_2O_3$；而 B 发生升华，但若将 B 置于封管中加热可能转化为 C，用冷且稀的 $KMnO_4$ 溶液与 A 和 B 反应，则分别得到 D 和 E。分子式均为 $C_4H_6O_6$。试推断 A，B，C，D，E 的结构，并写出有关反应的方程式。

（兰州大学 2003 年试题）

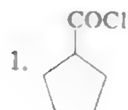
2. 某酯类化合物 A($C_5H_{10}O_2$)。用乙醇钠的乙醇溶液处理，得到另一个酯 B($C_8H_{14}O_3$)。B 能使溴水褪色，将 B 用乙醇钠的乙醇溶液反应后再与碘乙烷反应，又得到另一个酯 C($C_{10}H_{18}O_3$)。C 和溴水在室温下发生反应，把 C 用稀碱水解后再酸化、加热，即得到一个酮 D($C_7H_{14}O$)。D 不发生碘仿反应，用锌汞齐还原则生成 3-甲基己烷。试推测 A，B，C，D 的结构并写出各步反应式。

（江南大学 2003 年试题）

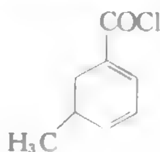
3. 旋光化合物 A($C_5H_6O_3$)与乙醇作用生成互为构造异构的 B 和 C。B 和 C 分子式均为 $C_7H_{12}O_4$，B 和 C 均与 $NaHCO_3$ 作用。当用 $SOCl_2$ 分别处理 B 和 C 后，再与乙醇反应，得同一化合物 D($C_9H_{16}O_4$)，D 也具有旋光性。写出 A，B，C，D 的构型式。（南开大学 2004 年试题）

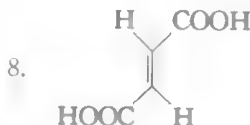
4.5 习题参考答案

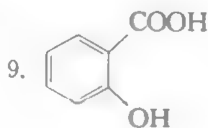
4.5.1 命名或写出结构式

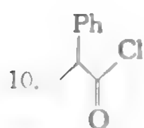
1. 

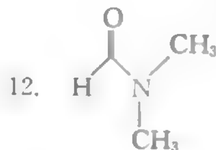
2. 3-乙酰氨基苯甲醛或 3-甲酰基乙酰苯胺 3. 2，4 二甲基丙酰乙酸乙酯 4. 己二酸

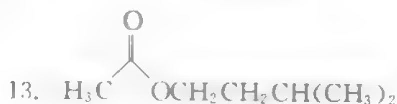
5. 4-戊酮-2-烯酸 6. 邻苯二甲酰亚胺 7. 

8. 

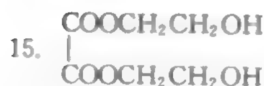
9. 

10. 

11. 叔丁酸 12. 

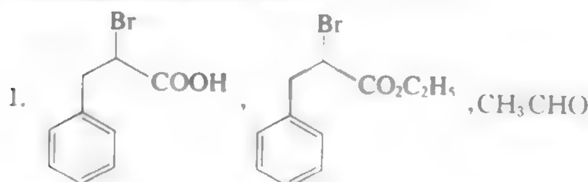
13. 

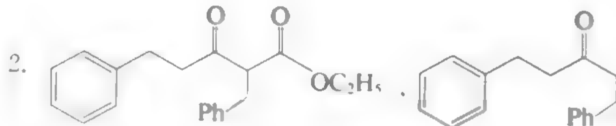
14. 对氯苯甲酰氯

15. 

16. 甲酸苄酯 17. 2，7-二溴辛二酸

4.5.2 完成反应式

1. 

2. 

3. O, O　4. OC_2H_5, O, O　5. O, O　6. $C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_2O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$

7. CH_2CH_3, COOEt, O　8. COOEt, O　9. Ph, O, CO_2Et　10. OH, O, C_6H_5, CH_3, OC_2H_5

11. CH_3CH_2COOH，$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(CH_2CH_2CH_3)_2$ ，$(CH_3CH_2CH_2)_3N$　12. O, $C-OC_2H_5$, CH_2OH

13. $-CH_2NHCH_3$　14. COOEt, O、O、

15. N, $CH(CO_2CH_3)_2$　16. $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{CHPh}{\underset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5$　17. O, O　18. $OCOCH_3$, COOH

19. O, NH, O, NH, O　20. $HOCH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2CO_2C_2H_5$　21. COOH, OH，O, O

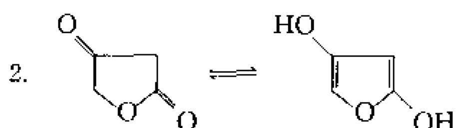
22. COOEt, O，CO_2Et, O

4.5.3　选择题和填空题

1. D　2. B　3. D>B>A>C　4. C>A>D>B　5. C　6. B>A>C　7. B>C>A　8. A>C>B　9. D
10. A>B>C　11. A>C>D>B　12. B>A>C>D

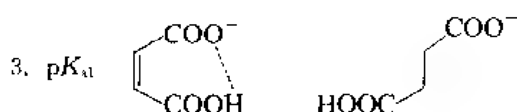
4.5.4　简答题

1. 环己基酰氯发生水解活性高。这是由于苯甲酰氯中酰基碳原子与苯环直接相连，苯环的共振作用使酰基碳上的正电荷分散，反应活性降低。

2. 

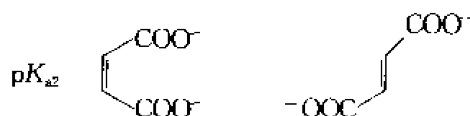
3-羰基酸内酯的烯醇式是非常稳定的有芳香性的呋喃环，所以主要以烯醇式存在。

3. pK_{a1}



顺式结构中由于两个羧基离得近，可以形成分子内氢键，使羧基负离子分散，顺式的酸性比反式的强，即 pK_{a1}(顺)<pK_{a1}(反)。

pK_{a2}

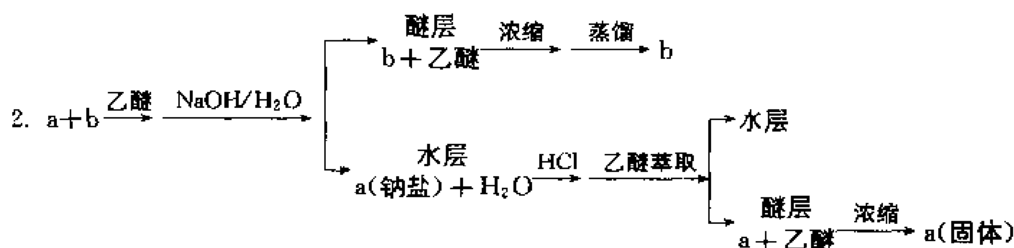


在顺式结构两个羧基负离子离得近，存在排斥作用，使负离子稳定性下降，酸性顺式小于反式，即 pK_{a2}(顺)>pK_{a2}(反)。

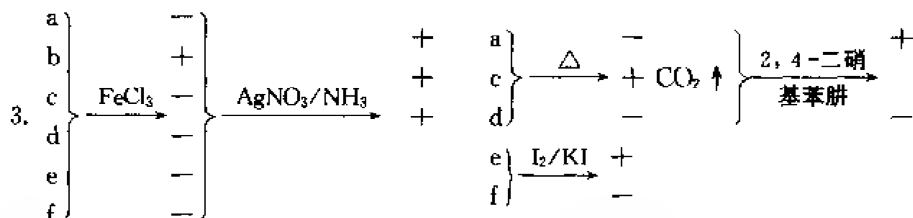
4.5.5 分离与鉴别题

1. D

2.

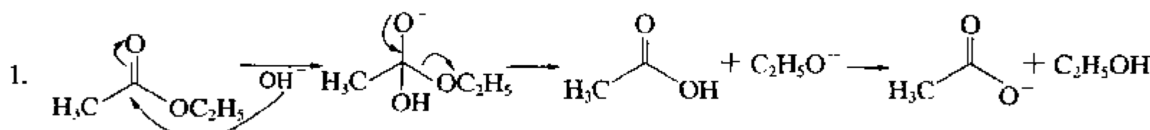


3.

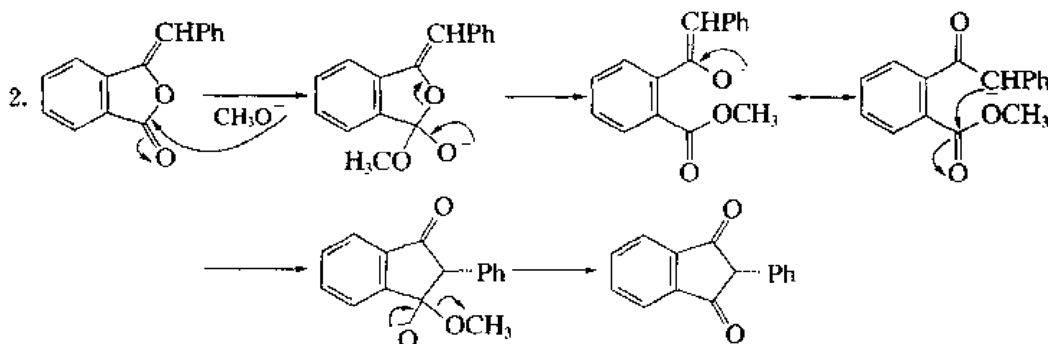


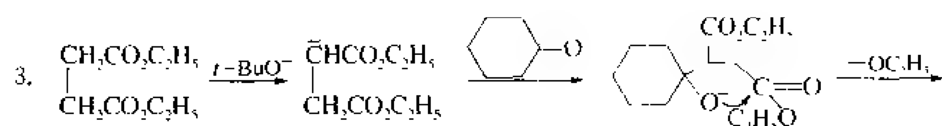
4.5.6 机理题

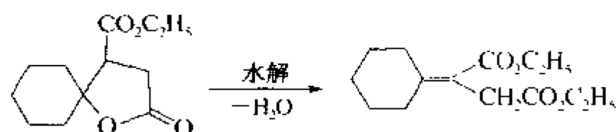
1.

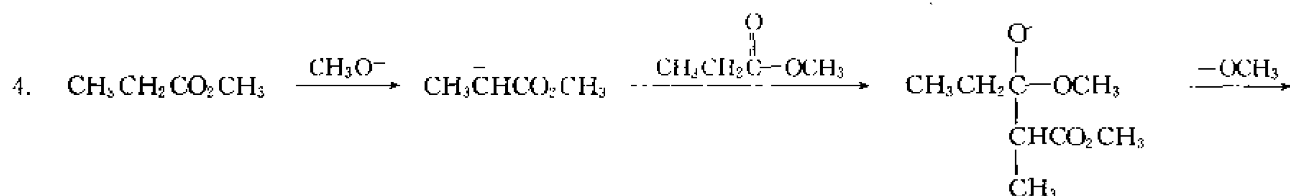


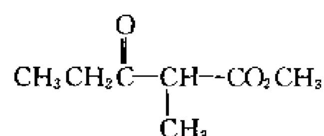
2.

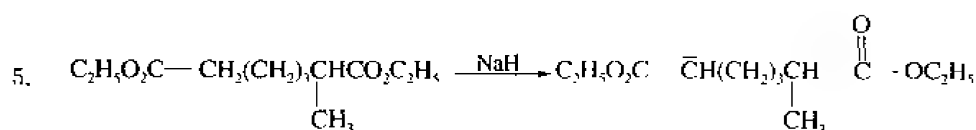


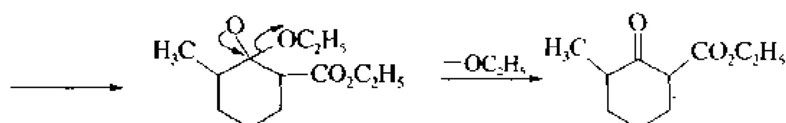
3. 

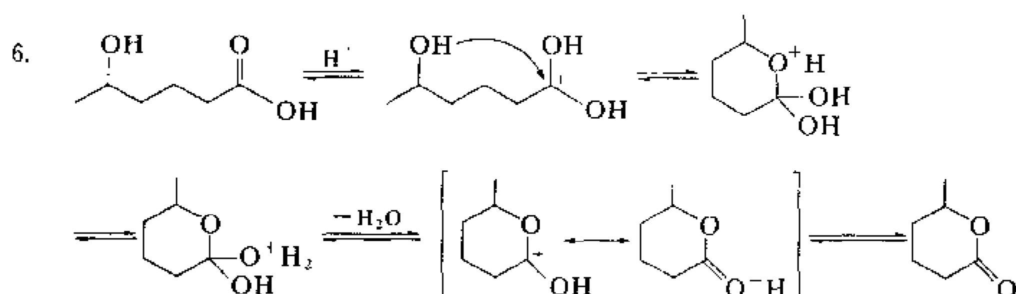


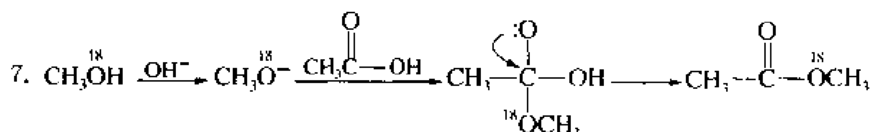
4. 

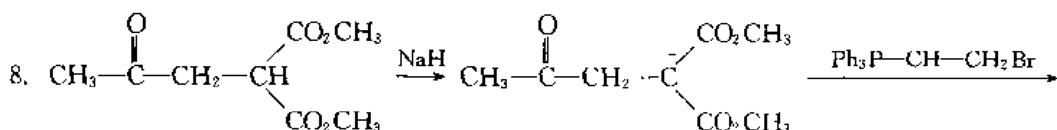


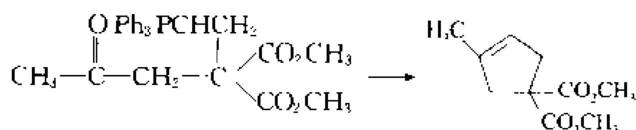
5. 



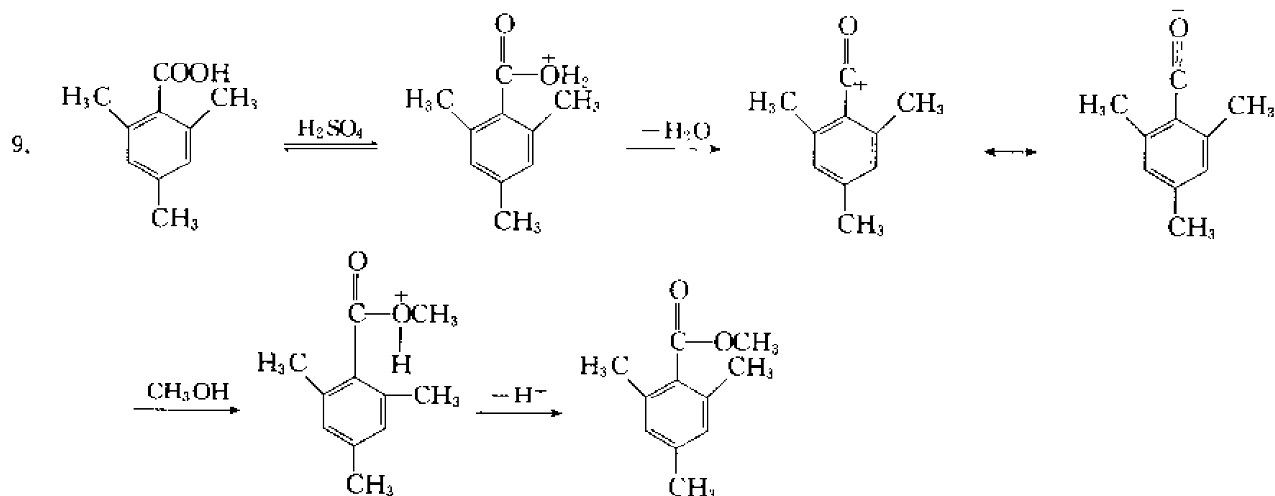
6. 

7. 

8. 



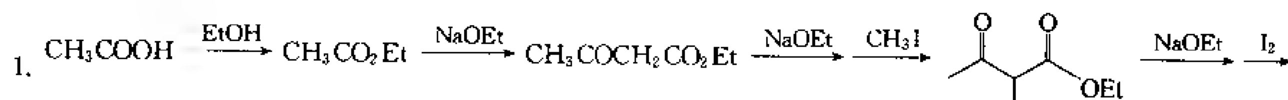
9.

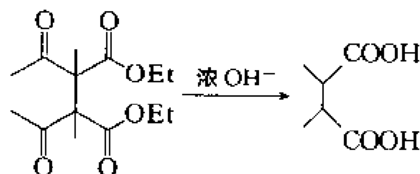


加料顺序应为先加 2，4，6 -三甲基苯甲酸和浓硫酸，再加甲醇。

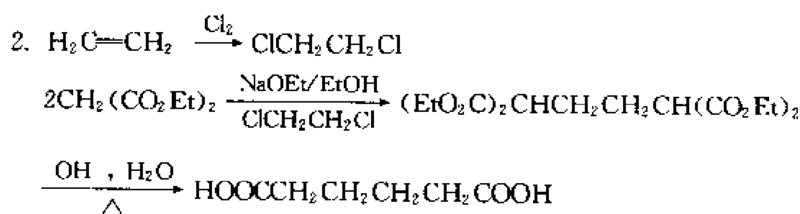
4.5.7 合成题

1.

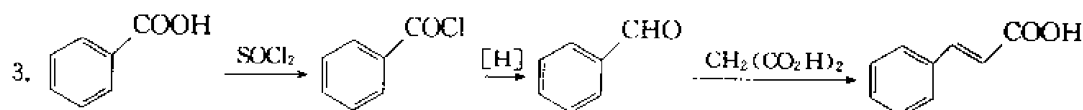




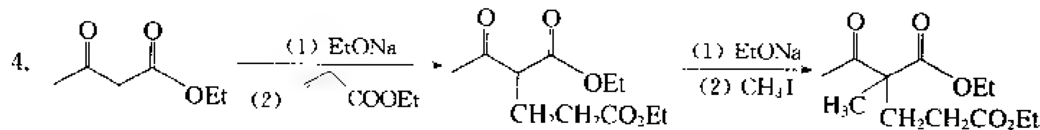
2.

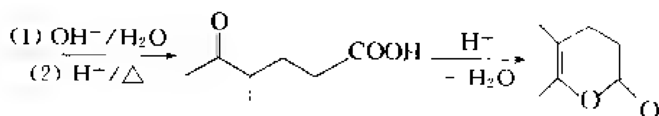


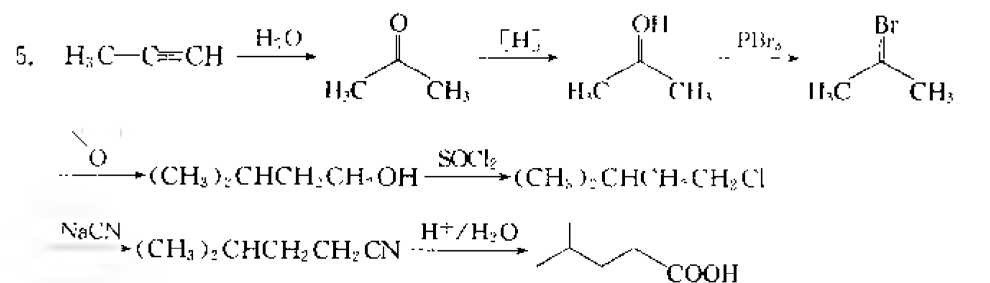
3.

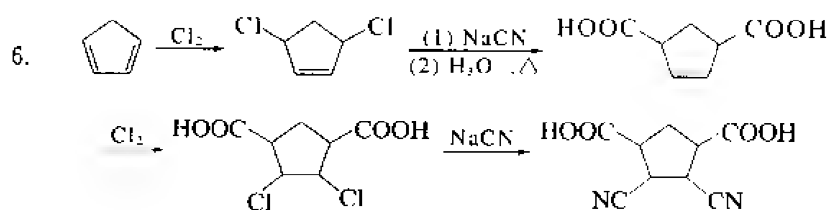


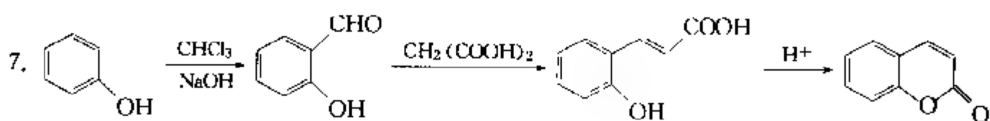
4.

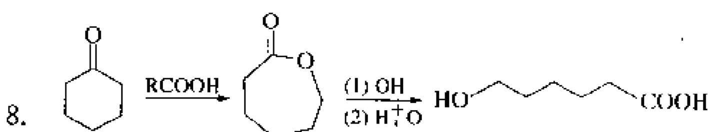




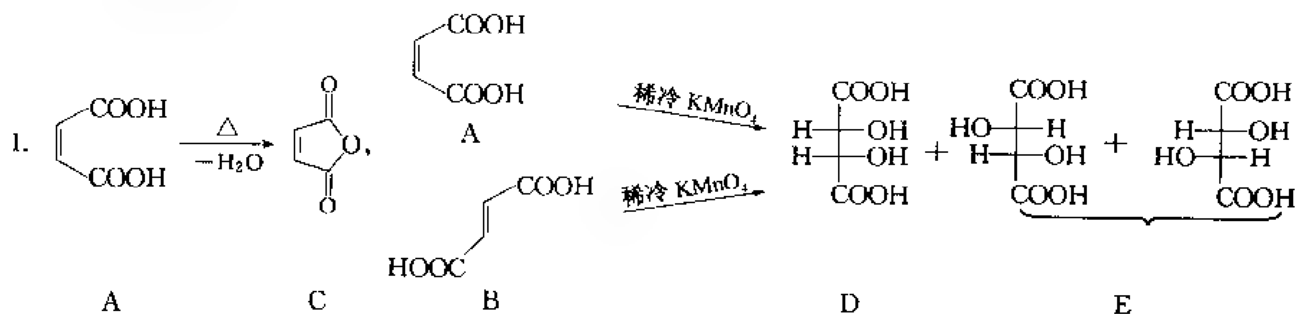
5.


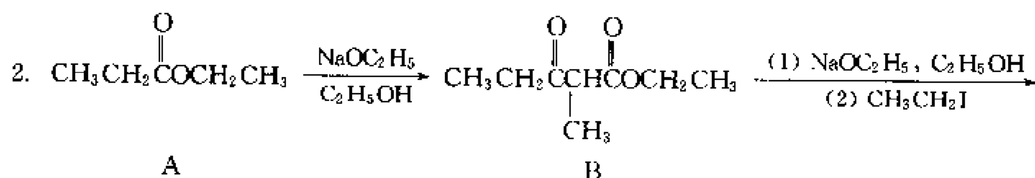
6.


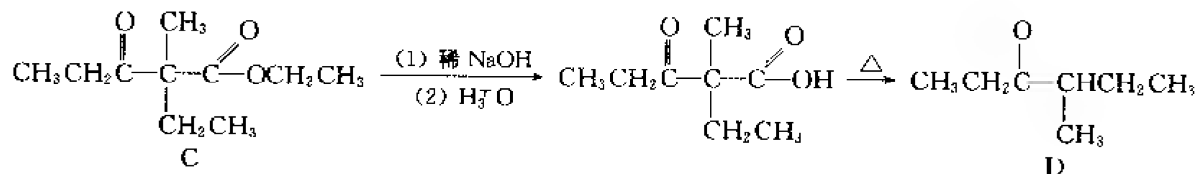
7.


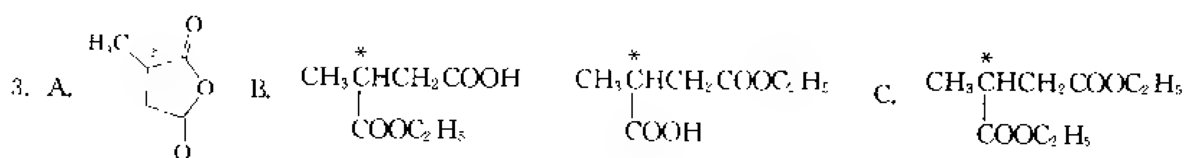
8.


4.5.8　结构推断题

1.


2.





3. A.
B. $CH_3\overset{*}{C}HCH_2COOH$ / $COOC_2H_5$
$CH_3\overset{*}{C}HCH_2COOC_2H_5$ / $COOH$
C. $CH_3\overset{*}{C}HCH_2COOC_2H_5$ / $COOC_2H_5$

5 含氮化合物

本章主要讨论硝基化合物、胺类、重氮及偶氮化合物。

5.1 基本内容概述

5.1.1 硝基化合物

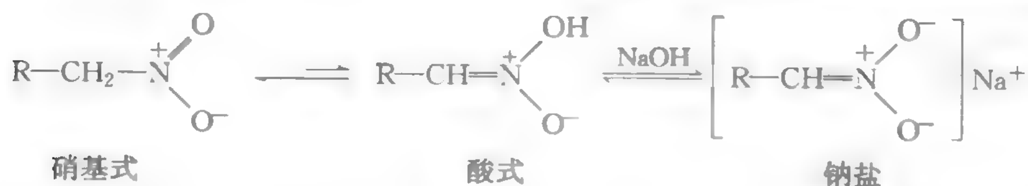
1. 硝基化合物的结构

硝基化合物的结构可表示为 $R-\overset{+}{N}(\cdots O^{-1/2})(\cdots O^{-1/2})$ 或 $R-\overset{+}{N}(=O)(-O^{-})$ 或 $R-N(=O)(\rightarrow O)$，也可用下列共振结构式的叠加来表示：$R-\overset{+}{N}(=O)(-O^{-}) \longleftrightarrow R-\overset{+}{N}(-O^{-})(=O)$。硝基的两个氮氧键是等同的。在硝基中，氮原子以 sp^2 杂化轨道形成三个共平面的 σ 键，未参与杂化的一对电子的 p 轨道与两个氧原子的 p 轨道平行而相互交盖形成共轭体系，硝基的负电荷平均分配在两个氧原子上。

2. 硝基化合物的化学性质

(1) 脂肪族硝基化合物的酸性

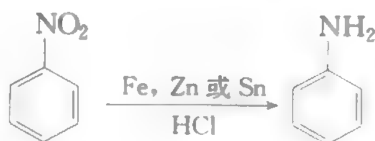
含 α - H 的 1° 和 2° 脂肪族硝基化合物能逐渐溶于强碱的水溶液中并形成盐，表现出明显的酸性。



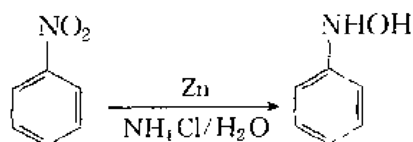
硝基式　　　酸式　　　钠盐

(2) 硝基化合物的还原

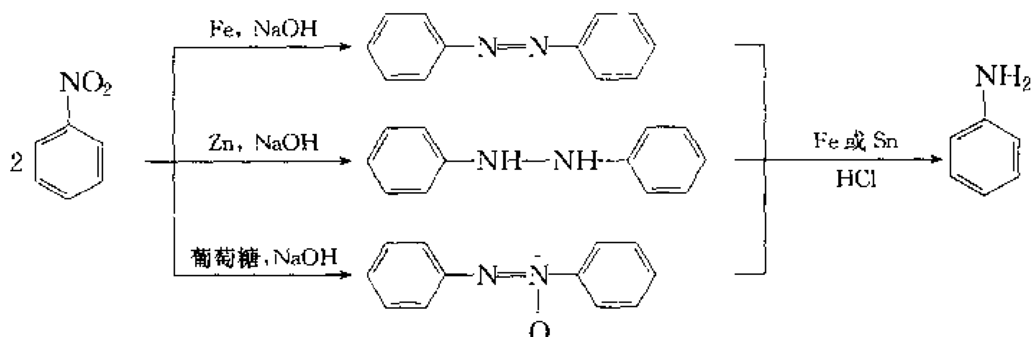
① 强酸性介质中



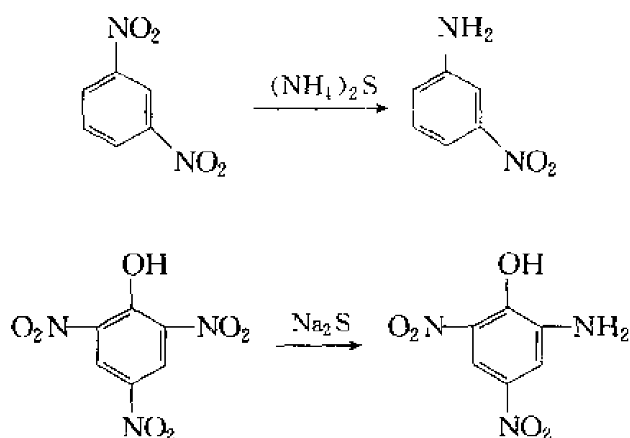
② 中性或弱酸性介质中



③ 碱性介质中



④ 选择性还原



(3) 苯环上硝基的电子效应

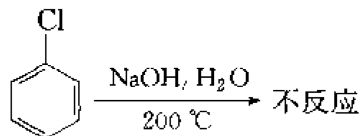
苯环上的硝基通过其强吸电子的诱导效应和共轭效应，对苯环上的亲电取代、亲核取代以及对酚类及羧酸的酸性、芳胺的碱性等均有较显著的影响。

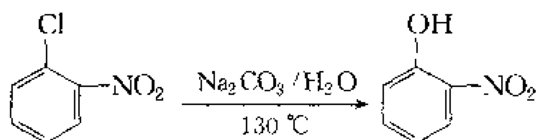
① 亲电取代

由于硝基使苯环电子云密度降低得较多(尤其是它的邻位和对位)，因而大大降低了苯环亲电取代反应的活性。例如硝基苯不能发生 Friedel - Crafts 反应。

② 亲核取代

苯环上硝基的强吸电子效应使苯环容易发生亲核取代反应。



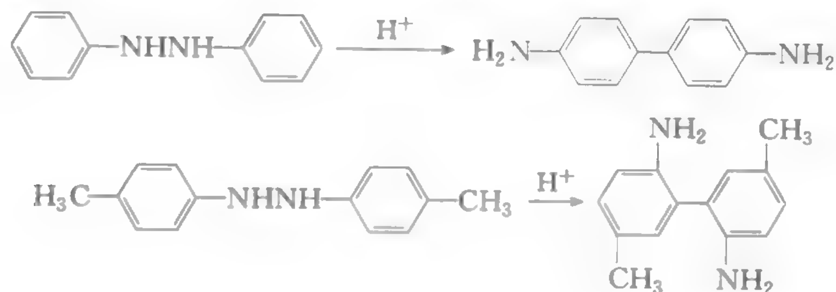




③ 对酚类、羧酸酸性及芳胺碱性的影响

当硝基处于酚羟基、芳香族羧酸的羧基及芳胺氨基的邻位或对位时，由于其强吸电子性，明显提高酚及羧酸的酸性；芳胺则由于氮原子上电子云密度降低而使其碱性减弱。

(4) 联苯胺重排

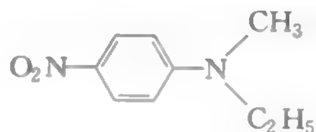


5.1.2 胺

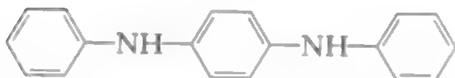
1. 胺的分类和命名

按照氮原子上连接的烃基数目不同，可把胺分为 RNH_2 伯胺(1°胺)、$RNHR'$ 仲胺(2°胺)、 R—N(R″)—R′ 叔胺(3°胺)、$R_4N^+X^-$ 季铵盐和 $R_4N^+OH^-$ 季铵碱。

简单的脂肪胺是用烃基名称后面加上“胺”字来命名的；比较复杂的脂肪胺是以烃基作为母体，氨基作为取代基来命名；芳胺则根据取代基的相对位置、优先次序来命名。当氮原子上同时连有芳基和脂肪烃基，命名时必须在芳胺名称的前面加字母“*N*”，以表示脂肪烃基是直接连在氨基的氮原子上。例如：



对硝基-*N*-甲基-*N*-乙基苯胺



N, *N'*-二苯基对苯二胺



4, 4′-二硝基二苯胺

 溴化苯胺

 溴化三甲苄胺

 氢氧化三甲乙胺

2. 胺的结构

氮原子以 sp^3 不等性杂化轨道和三个其他原子(如氢或碳原子)形成三个 σ 键,一对未共用电子对占据另一个 sp^3 杂化轨道,形成具有棱锥形结构的胺分子。

例如:三甲胺的结构为 H_3C—N(CH_3)—CH_3

在芳胺中,氮上孤对电子占据的不等性 sp^3 杂化轨道与苯环 π 电子轨道重叠,原来属于氮原子的一对孤对电子分布在由氮原子和苯环组成的共轭体系中。

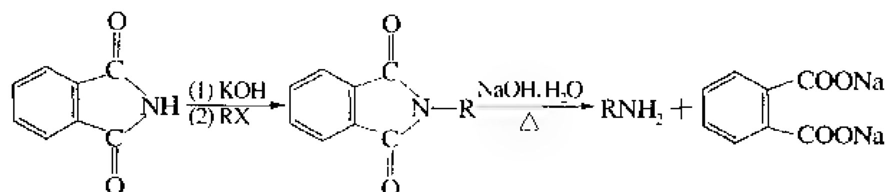
3. 胺的制备

(1) 氨或胺的烃化



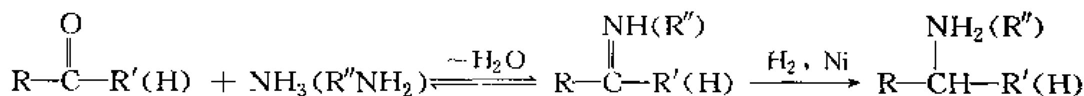
常采用氨或胺过量的办法来抑制多烷基化副产物的产生。叔卤代烃由于易发生消除,故不能通过氨解的方法制得相应的胺。

(2) Gabriel 合成法



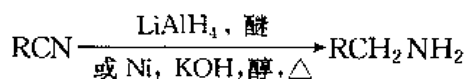
这是制备纯净伯胺的一种很好的方法。

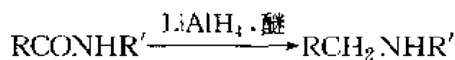
(3) 醛、酮的还原氨(胺)化



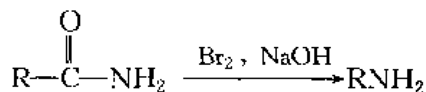
这是制备仲烷基胺的好方法。若用仲卤代烃和氨或胺的烃化反应来制备仲烷基胺,则易发生消除反应。

(4) 腈和酰胺的还原

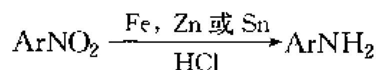




(5) Hofmann 降解反应



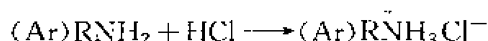
(6) 硝基化合物的还原



4. 胺的化学性质

伯、仲、叔胺氮原子上都具有未共用电子对，故其最重要的化学性质是它们的碱性和亲核性及氨基对芳环上亲电取代反应高的致活性。

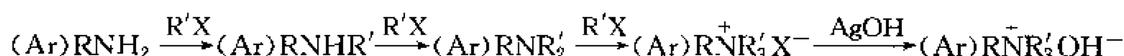
(1) 碱性



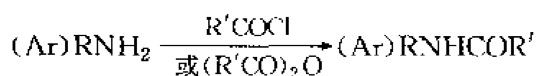
利用这一性质可区别和分离不溶于水的胺和不溶于水的有机物。

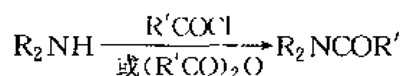
气态时碱性强弱顺序为：3°胺>2°胺>1°胺>NH_3；而在水溶液中，由于基团电子效应和溶剂化效应综合的结果，碱性强弱顺序为：2°胺>1°胺>3°胺>NH_3；不同类型胺的碱性强弱顺序为：脂肪胺>氨>芳胺。

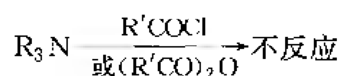
(2) 烃基化



(3) 酰基化

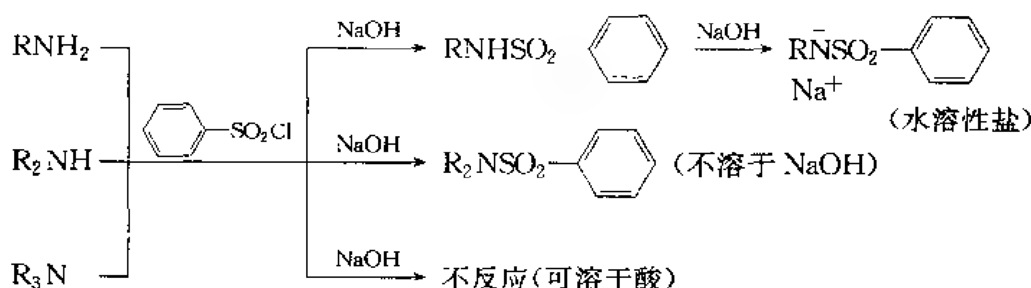






本反应可用于保护苯环上的氨基并降低苯环上氨基对苯环的致活能力。

(4) 磺酰化——Hingsberg反应



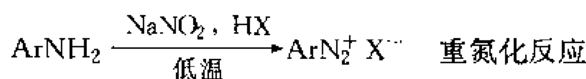
可用该反应鉴别或分离伯、仲、叔胺。

(5) 与亚硝酸反应

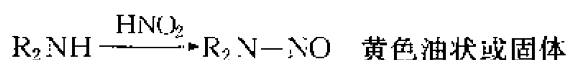
伯胺：

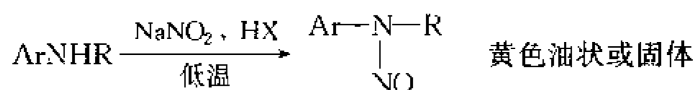


由于生成R^+，产物复杂，但定量产生氮气。

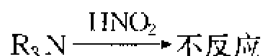


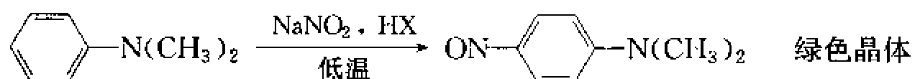
仲胺：





叔胺：





由于伯、仲、叔胺与亚硝酸的反应现象明显不同，可用于鉴别伯、仲、叔胺。

(6) 芳环上的亲电取代反应

卤化：
$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[Br_2,\ H_2O]{\text{卤化}} 2,4,6\text{-}Br_3C_6H_2NH_2\downarrow$$
（白色） 可用于苯胺的定性和定量分析

硝化：
$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{浓\ H_2SO_4} C_6H_5NH_3^+HSO_4^- \xrightarrow[\triangle]{HNO_3} \xrightarrow{H_2O,\ OH} m\text{-}NO_2C_6H_4NH_2$$
得间位取代物

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{CH_3COCl} C_6H_5NHCOCH_3 \xrightarrow[\triangle]{HNO_3} \xrightarrow{H_2O,\ H^-\ (OH^-)} p\text{-}NO_2C_6H_4NH_2$$
得对位取代产物

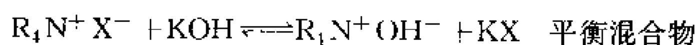
$$C_6H_5NHCOCH_3 \xrightarrow[\triangle]{H_2SO_4} p\text{-}HO_3SC_6H_4NHCOCH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} \xrightarrow{H_2O,\ H^-} o\text{-}NO_2C_6H_4NH_2$$
得邻位取代产物

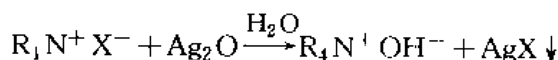
磺化：
$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[浓\ H_2SO_4]{\text{磺化}} C_6H_5NH_3^+HSO_4 \xrightarrow{180\sim190\ ^\circ C} p\text{-}NH_2C_6H_4SO_3H \longrightarrow p\text{-}NH_3^+C_6H_4SO_3^-$$
内盐

工业上生产对氨基苯磺酸的方法

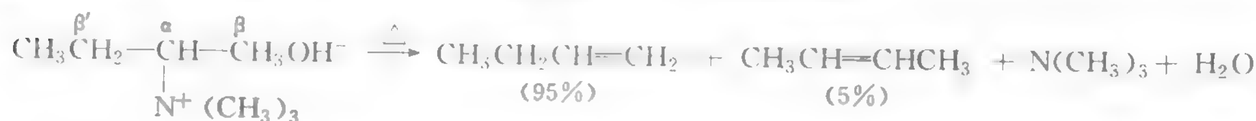
(7) 季铵盐和季铵碱的反应



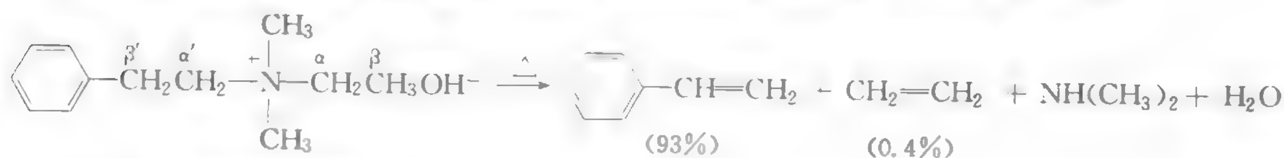




$R_4N^+OH^-$ 为强碱，受热易分解。含有β-氢原子的季铵碱受热分解时生成叔胺和烯烃，消除按 Hofmann 规则，即主要生成双键碳原子上烷基取代较少的烯烃。例如：



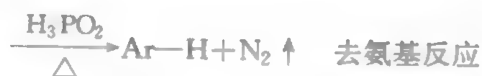
碳原子上有芳基时，通常β-氢原子的酸性起主导作用，Hofmann 规则不适用。例如：



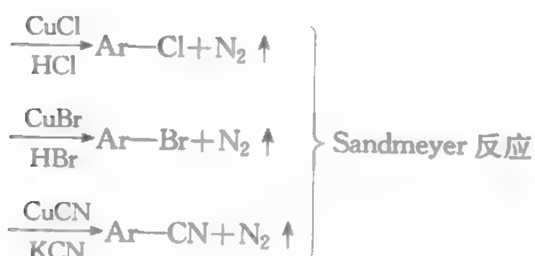
Hofmann 消除可用来测定胺的结构。

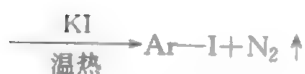
5.1.3 重氮盐的反应

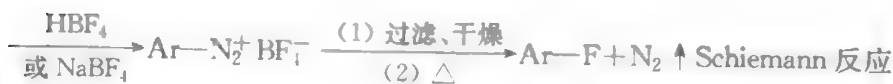
1. 失去氮的反应





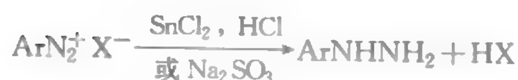




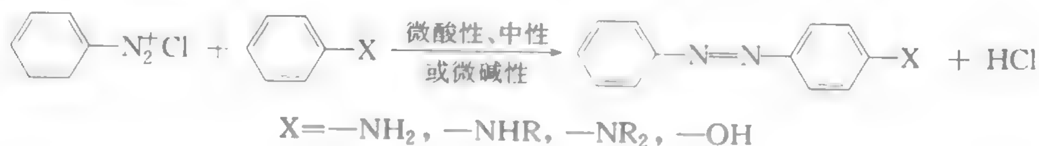


2. 保留氮的反应

(1) 还原反应



(2) 偶合反应

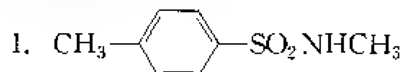


$X=—NH_2，—NHR，—NR_2，—OH$

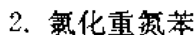
芳胺在弱酸性溶液中为宜；酚在弱碱性溶液中为宜。

5.2 历年考研试题精选

5.2.1 命名或写出结构式

1.  （武汉化工学院2003年试题）

［解答］ N-甲基对甲苯磺酰胺

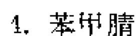


2. 氯化重氮苯 （江南大学2003年试题）

［解答］ 

3.  （浙江大学2005年试题）

［解答］ 4-氰基-N,N二甲基苯胺。氰基作取代基，苯胺为母体。



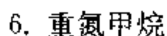
4. 苯甲腈 （南开大学2005年试题）

［解答］ 



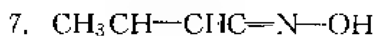
5. $CH_3CH_2(CH_2)_9CH_2NH_2$ （南开大学2005年试题）

［解答］ 十二碳胺



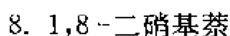
6. 重氮甲烷 （浙江大学2003年试题）

［解答］ CH_2N_2

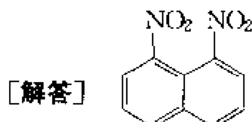


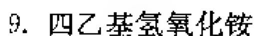
7. $CH_3CH{=}CHC{=}N{-}OH$ （华南理工大学2006年试题）

［解答］ 2-丁烯醛肟。这是醛与羟胺形成的产物肟。



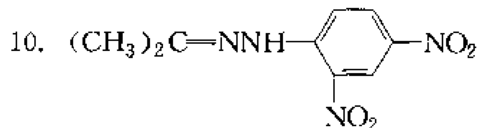
8. 1,8-二硝基萘 （华南理工大学2005年试题）

［解答］ 

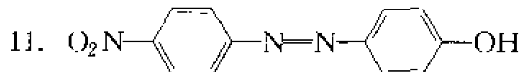


9. 四乙基氢氧化铵 （南开大学2005年试题）

［解答］ $(C_2H_5)_4NOH$

10.  （华东理工大学2002年试题）

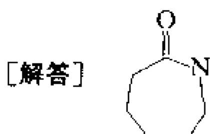
［解答］ 2，4-二硝基丙酮腙

11.  （大连理工大学2004年试题）

［解答］ 4-硝基-4′-羟基偶氮苯



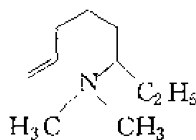
12. ε-己内酰胺 （华中科技大学2004年试题）

［解答］ 

5.2.2 完成反应式

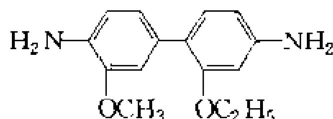
1. 

（中山大学 2003 年试题）

[解答] 

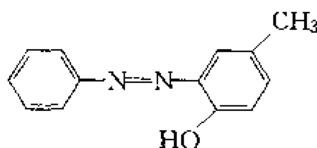
2. 

（中山大学 2003 年试题）

[解答] 

3. 

（浙江大学 2005 年试题）

[解答] 。重氮盐和酚类发生偶合反应，在酚羟基邻位生成偶氮化合物。

4. 

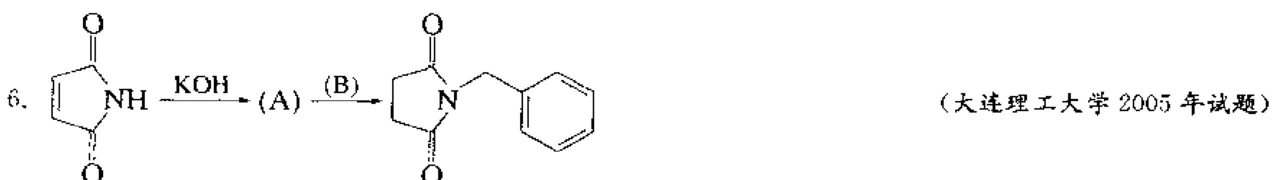
（复旦大学 2006 年试题）

[解答] $=CH_2$。叔胺在 H_2O_2 作用下生成叔胺氧化物，再发生热消除生成烯烃，消除时符合 Huffmann 规则。

5. 

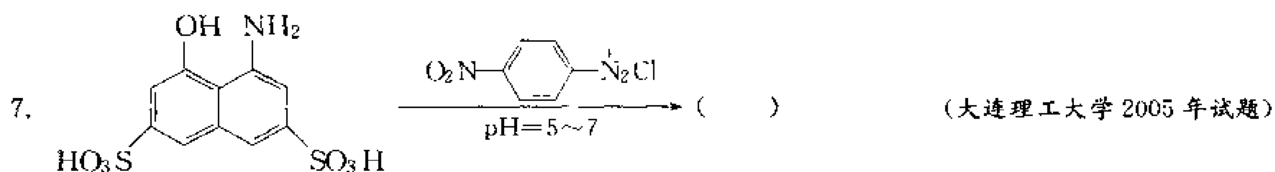
（中山大学 2005 年试题）

[解答] $-N(CH_3)_3OH$，CH_3 。伯胺彻底甲基化生成季铵盐，再与 AgOH 反应生成季铵碱，季铵碱热消除生成烯烃，符合 Huffmann 规则。

6. 

（大连理工大学 2005 年试题）

[解答] A. NK B. CH_2Cl 。第一步酰亚胺中的N上的氢有酸性与KOH反应生成钾盐。第二步铵钾盐与卤代烃发生取代反应。

7. 

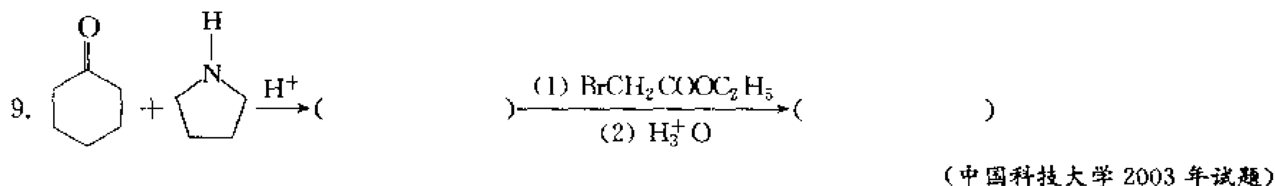
（大连理工大学2005年试题）

[解答] 。弱酸性介质中，重氮盐与胺偶合生成偶氮化合物。

8. 

（大连理工大学2005年试题）

[解答] $-NHC(=O)-CH_3$ 。酸性条件下发生Beckmann重排，处于—OH基反位的R基团重排到N原子上。

9. 

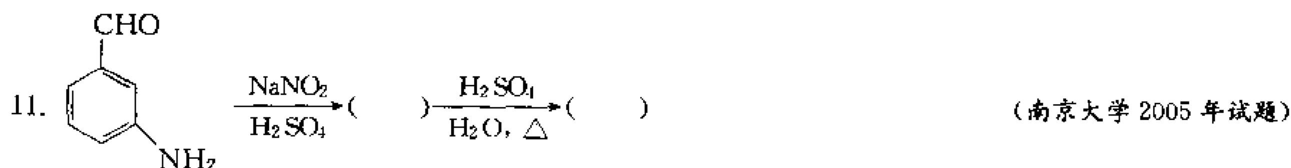
（中国科技大学2003年试题）

[解答] 或 ， $-CH_2CO_2C_2H_5$ ，

10. 

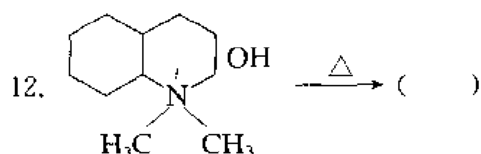
（华南理工大学2006年试题）

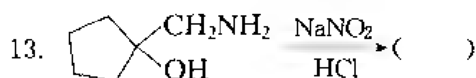
[解答] $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ 。季铵碱热消除符合Huffmann规则为主产物。

11. 

（南京大学2005年试题）

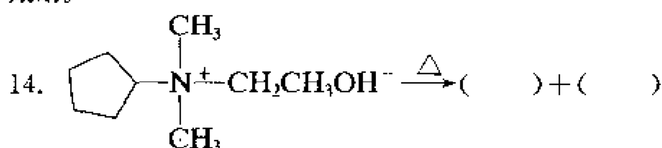
[解答] A. CHO $N_2HSO_4^-$ B. CHO OH 。第一步重氮化，第二步水解生成酚。

12.  $\xrightarrow{\triangle}$ (　　) （北京大学 2005 年试题）

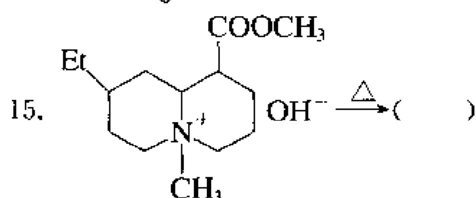
［解答］  。Huffmann 消除。

13. (环戊基-1-羟基)CH_2NH_2 $\xrightarrow[HCl]{NaNO_2}$ (　　) （大连理工大学 2005 年试题）

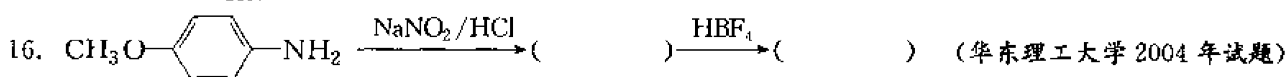
［解答］ (环己酮) 。伯胺重氮化，放出 N_2 气生成碳正离子，碳正离子扩环重排生成 (OH 碳正离子)，再脱去 H^+ 形成酮。

14.  $\xrightarrow{\triangle}$ (　　) + (　　) （北京理工大学 2006 年试题）

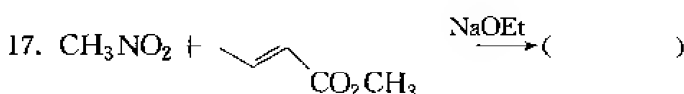
［解答］ (环戊基)$-N(CH_3)_2$ $+ H_2C=CH_2$。季铵碱 Huffmann 消除生成叔胺和烯烃。

15.  $\xrightarrow{\triangle}$ (　　) （武汉大学 2006 年试题）

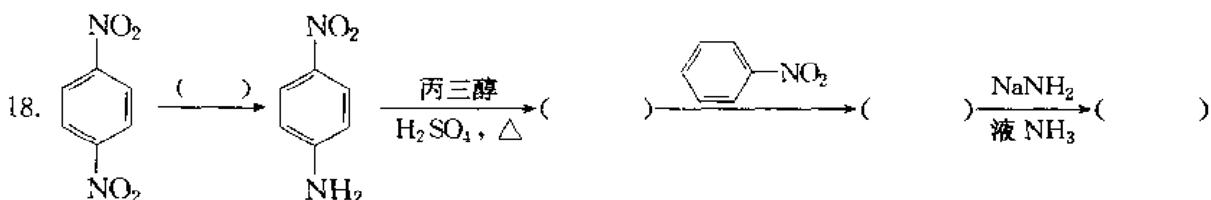
［解答］ (COOMe, Et, N—CH_3 环) 。优先消去 β-碳原子上连有吸电子基团或不饱和基团的 β-氢。

16.  （华东理工大学 2004 年试题）

［解答］ $CH_3O-C_6H_4-N_2Cl$， $CH_3O-C_6H_4-N_2BF_4$

17.  $\xrightarrow{NaOEt}$ (　　) （华东理工大学 2003 年试题）

［解答］ (CH(CH_3)(CH_2NO_2)$CH_2CO_2CH_3$)

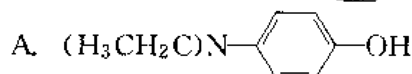
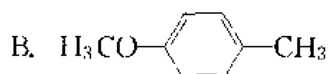
18. 

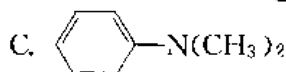
（大连理工大学 2003 年试题）

［解答］ $(NH_4)_2S$， (O_2N-二氢喚啉)， (O_2N-喚啉)， (O_2N-喚啉-NH_2)

5.2.3 选择题和填空题

1. 下列偶合组分与 $O_2N-C_6H_4-\overset{+}{N}\equiv NCl^-$ 进行偶合反应的活性次序是(　　)。

A. 　　B. 

C. 　　(大连理工大学 2005 年试题)

[解答] A>C>B。这是一个亲电取代反应，芳环上的电子密度越大，偶合反应的活性越大。

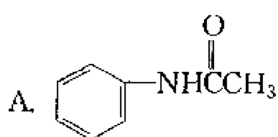
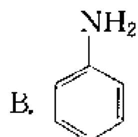
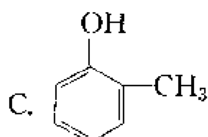
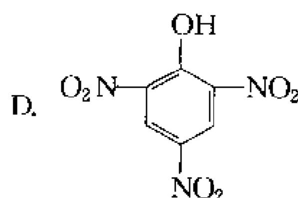
2. 比较下列化合物碱性强弱(　　)。

A. 二甲胺　　B. 苯胺　　C. 苯酚　　D. 对硝基苯胺

E. 间硝基苯胺　　(北京理工大学 2006 年试题)

[解答] A>B>E>D>C。胺的碱性大于酚；脂肪胺碱性大于芳胺；吸电子基使芳胺碱性减弱；对位吸电子基的作用大于间位，故对位吸电子基的芳胺碱性低于间位有吸电子基的芳胺。

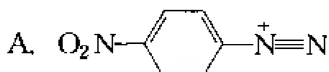
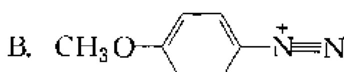
3. 下列化合物在弱酸性条件下，能与 $C_6H_5\overset{+}{N}_2Cl^-$ 发生偶联(合)反应的是(　　)，在弱碱性情况下能与 $C_6H_5\overset{+}{N}_2Cl^-$ 发生偶联反应的是(　　)。

A. 　B. 　C. 　D. 

(四川大学 2003 年试题)

[解答] C。

4. 下列重氮离子进行偶合反应，(　　)的活性最大。

A. 　　B. 

C. 　　(大连理工大学 2004 年试题)

[解答] A。

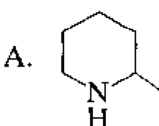
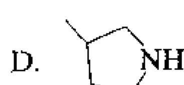
5. 芳环上的—NH_2 基应该选择下列哪种方法进行保护(　　)。

A. 与硫酸成盐　　B. 烷基化　　C. 酰基化　　D. 重氮化

(四川大学 2003 年试题)

[解答] C。

6. 下列胺中经 Huffmann 彻底甲基化后得到 1,3-丁二烯的是(　　)。

A. 　B. 　C. 　D. 

(吉林大学 2005 年试题)

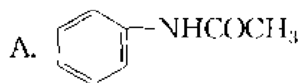
[解答] B。A的产物是1,5-己二烯；B的产物是1,3-丁二烯；C的产物是1,4-戊二烯；D的产物是2-甲基-1,3-丁二烯。

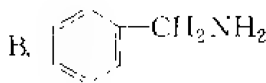
7. 碱性由大到小排序(　　)。

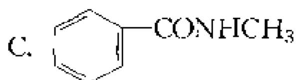
A. 吡咯　　B. 对甲氧基苯胺　　C. 对硝基苯胺　　(南京大学2005年试题)

[解答] A>B>C。A是脂肪胺碱性最大；芳环上的斥电子基使碱性增加，吸电子基使碱性减弱。

8. 下列化合物中苯环亲电取代时，反应活性最高的是(　　)。

A. 

B. 

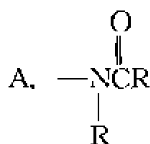
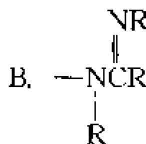
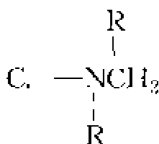
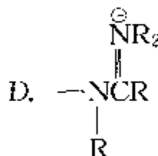
C. 

D. 

(中山大学2003年试题)

[解答] D。

9. 判断下列哪一个基团具有最大的推电子共轭效应(　　)。

A. 
B. 
C. 
D. 

(上海大学2004年试题)

[解答] C。

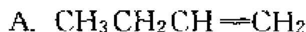
10. 把氨(a)、苯胺(b)、苯甲酰胺(c)和苯磺酰胺(d)按碱性大小顺序排列：

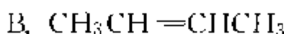
A. a>b>c>d　　B. d>c>b>a　　C. b>a>d>c　　D. d>a>c>b

(上海大学2004年试题)

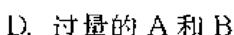
[解答] A。

11. 将季铵碱 $CH_3CH_2CH(N(CH_3)_3)CH_2OH$ 加热，得到主要产物是(　　)。

A. 

B. 

C. 

D. 

(郑州大学2005年试题)

[解答] A。季铵碱发生热消除，得到消去含H较多的β-H的烯烃。

12. 下列化合物中，亲核性最大的是(　　)。

A. 苯胺　　B. 吡啶　　C. 丙胺　　D. 二乙胺

(浙江大学2005年试题)

[解答] D。亲核性的大小是脂肪胺>芳胺>吡啶，脂肪胺中二级胺碱性大于一级胺。

5.2.4 简答题

1. 在伯、仲、叔胺的一组异构体中，为什么叔胺的沸点最低？　　(四川大学2004年试题)

[解答] 因为叔胺分子间不能形成氢键。

2. 简要说明下列胺和氨在气相中的碱性顺序：$R_3N>R_2NH>RNH_2>NH_3$　　(四川大学2006年试题)

[解答] 胺或氨的碱性是由于氮原子上的未共用电子对，其碱性的强弱与氮上的电子密度有关，由于R是斥电子基团。使氮上的电子云密度增加，碱性增强。氮上的R越多碱性越强。

3. 请解释为什么 $C_6H_5-\overset{+}{N}_2$ 和 $O_2N-C_6H_4-\overset{+}{N}_2$ 与苯酚发生偶合反应时，前者的反应活性小于后者？（石油大学(华北)2004 年试题）

[解答] 在偶合反应中，重氮盐正离子是作为亲电试剂使用，所以在 $O_2N-C_6H_4-\overset{+}{N}_2$ 中，由于 $-NO_2$ 吸电子的诱导效应和吸电子的共轭效应，使得其亲电能力大大提高，故其反应活性大于 $C_6H_5-\overset{+}{N}_2$。

5.2.5 分离与鉴别题

1. A. 环己胺（$C_6H_{11}-NH_2$）　B. 苯胺（$C_6H_5-NH_2$）　C. $C_6H_5-N(CH_3)_2$　D. $C_6H_{11}-NHCH_3$

[解答] 用 $NaNO_2/HCl$ 分别反应，A. 在低温时反应可见有氮气放出；B. 低温时反应生成重氮盐，加入萘酚后得红色偶氮化合物；C. 生成黄色对亚硝基 N,N-二甲基苯胺盐酸盐，中和后成为绿色固体；D. 生成黄色油状物。

2. A. $C_6H_5-NH_2$　B. $CH_3-C_6H_4-Br$　C. $C_6H_5-CH_2Br$　（华中科技大学 2003 年试题）

[解答] 能与溴水作用生成白色沉淀的为 A；能与 $AgNO_3-C_2H_5OH$ 作用生成沉淀的为 C；剩下的为 B。

3. 用简便的化学方法除去三丁胺中的少量二丁胺。（武汉化工学院 2003 年试题）

[解答] 加乙酰氯处理，二丁胺生成乙酰化物，可以与三丁胺分离。

4. 用简单化学方法鉴别下列化合物。

A. $CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$　B. $(CH_3CH_2)_2NH$

C. $CH_3CH_2NO_2$　（大连理工大学 2005 年试题）

[解答] 能溶于 NaOH 的为 C；剩下的加入 HNO_2，有 N_2 放出的为 A，有黄色油状物生成的为 B。

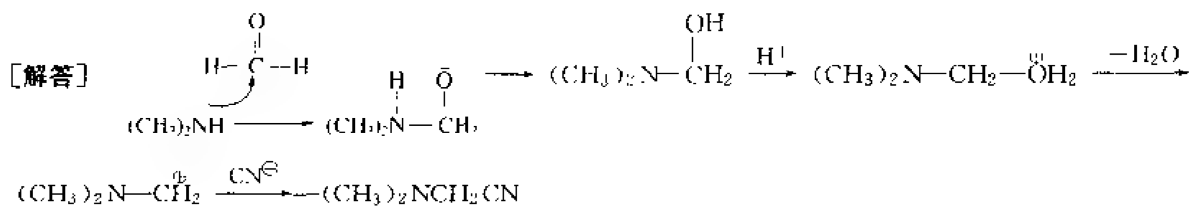
5.2.6 机理题

1. 邻-$CONH_2$-苯甲酸（$C_6H_4(CO_2H)(CONH_2)$）$\xrightarrow{NaOH,\ Br_2}$ $C_6H_4(CO_2Na)(NH_2)$（邻位）　（中山大学 2003 年试题）

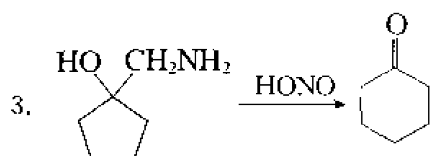
[解答] $C_6H_4(CO_2H)(CONH_2)$ $\xrightarrow{NaOH,\ Br_2}$ $C_6H_4(CO_2Na)(CONHBr)$ (1) $\xrightarrow{NaOH}$ $C_6H_4(CO_2Na)-C(=O)-\ddot{N}^-$ (2) $\longrightarrow$ $O=C=N-C_6H_4-CO_2Na$ (3) $\xrightarrow{NaOH,\ H_2O}$ $H_2N-C_6H_4-CO_2Na$

2. $(CH_3)_2NH \xrightarrow[(2)\ H^+]{(1)\ HCHO,\ NaCN} (CH_3)_2NH\text{—}CH_2\text{—}CN$（$(CH_3)_2NHC(H)(H)-CN$）　（复旦大学 2006 年试题）

［解答］

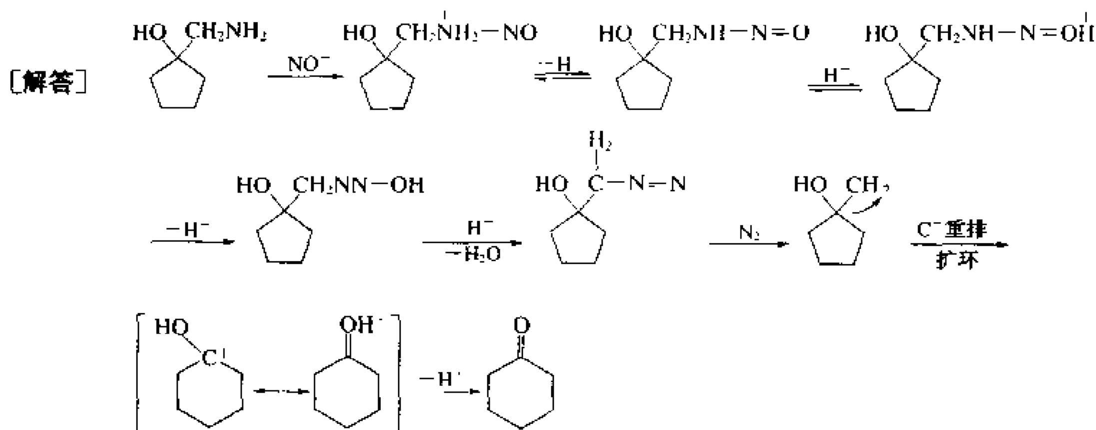


3.

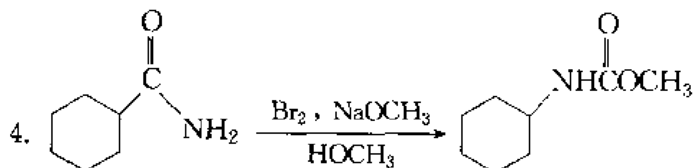


（浙江大学 2005 年试题）

［解答］

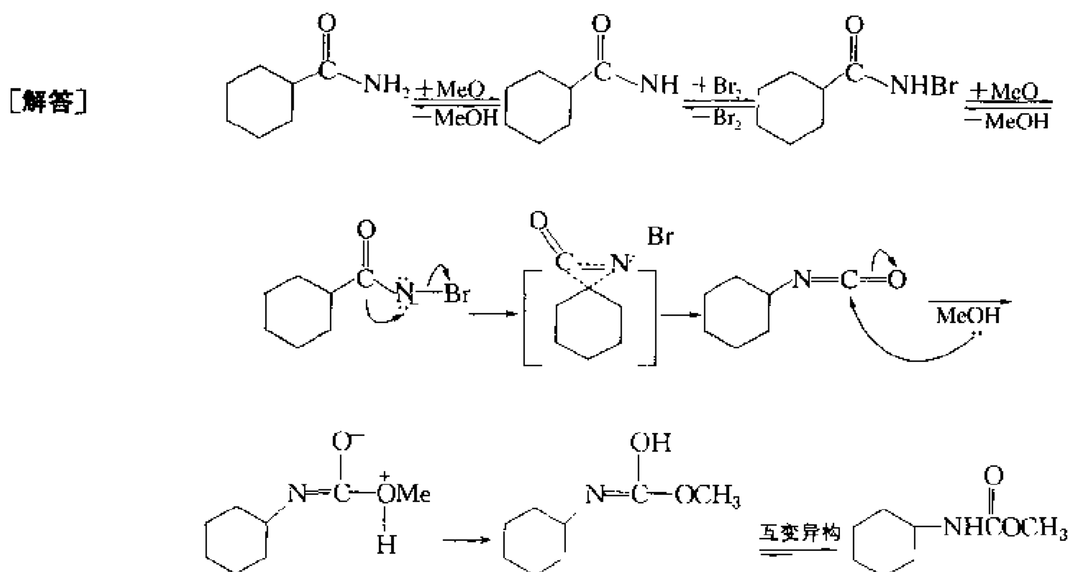


4.

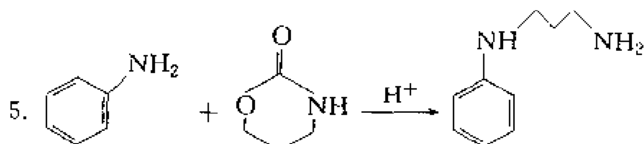


（兰州大学 2002 年试题）

［解答］

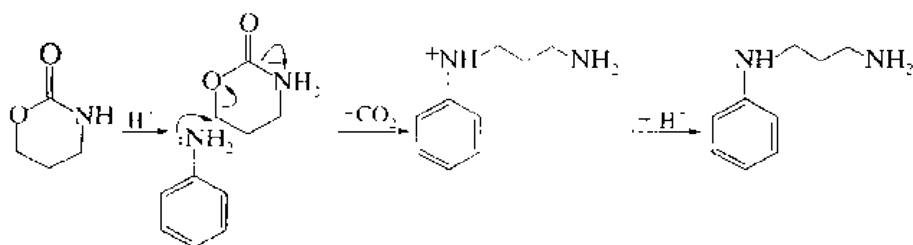


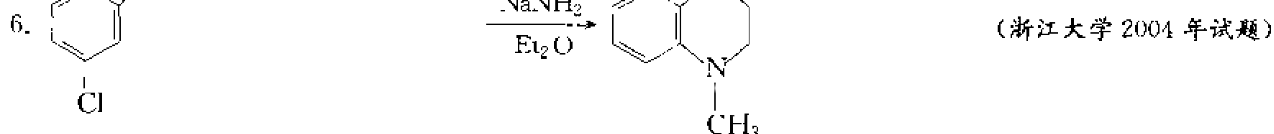
5.



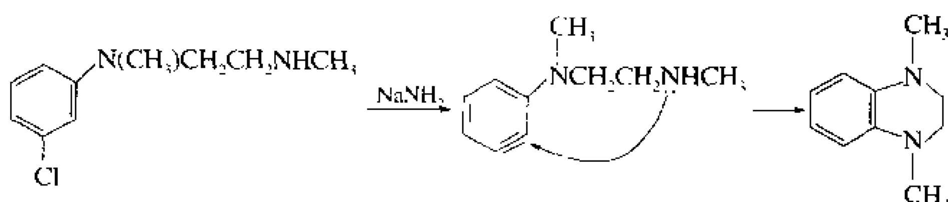
（中国科技大学 2003 年试题）

[解答]

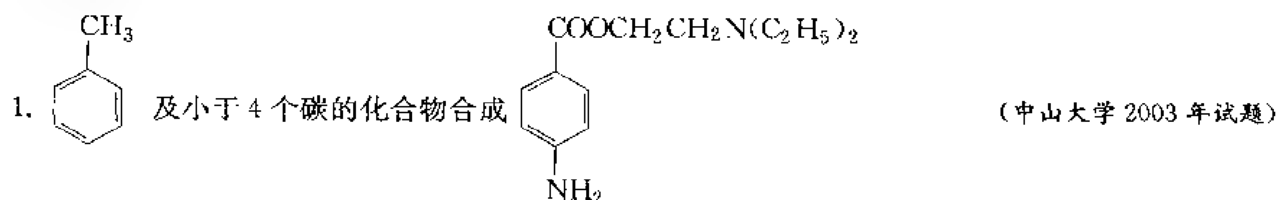


6.  （浙江大学 2004 年试题）

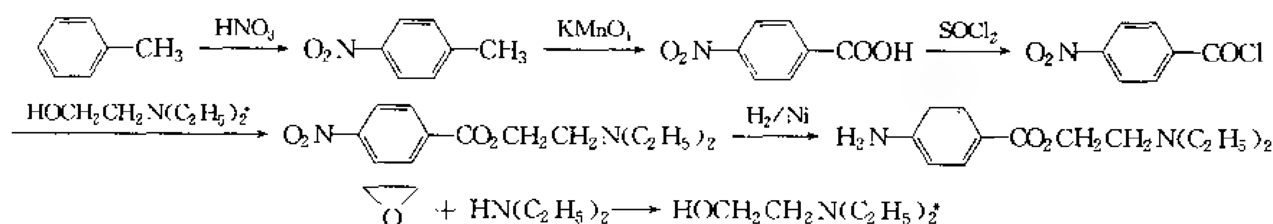
[解答]

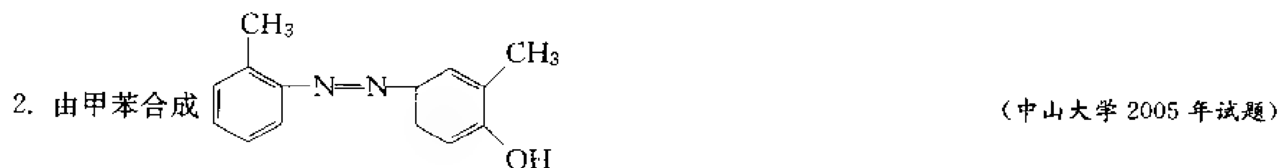


5.2.7 合成题

1.  及小于 4 个碳的化合物合成 （中山大学 2003 年试题）

[解答]

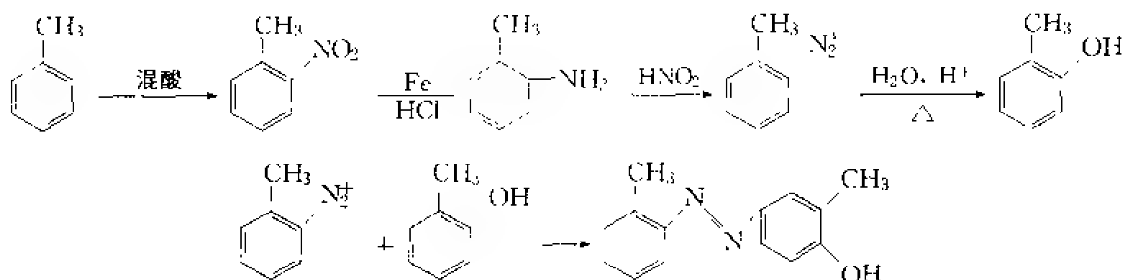


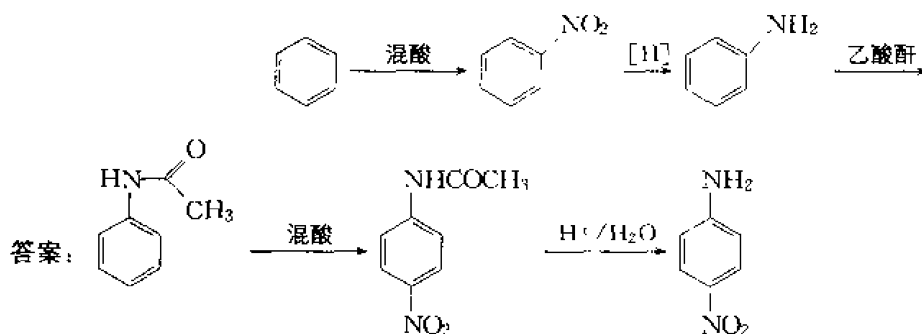


2. 由甲苯合成 （中山大学 2005 年试题）

[解答] 这是个偶氮化合物，由 和 偶合而成。

答案：

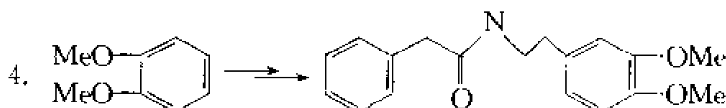


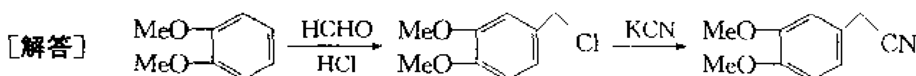


3. 以苯和乙酸酐为原料合成对硝基苯胺。 （华南理工大学 2006 年试题）

［解答］ 先由苯经硝化、还原制得苯胺，再乙酰化保护后硝化，水解得到目标产品。

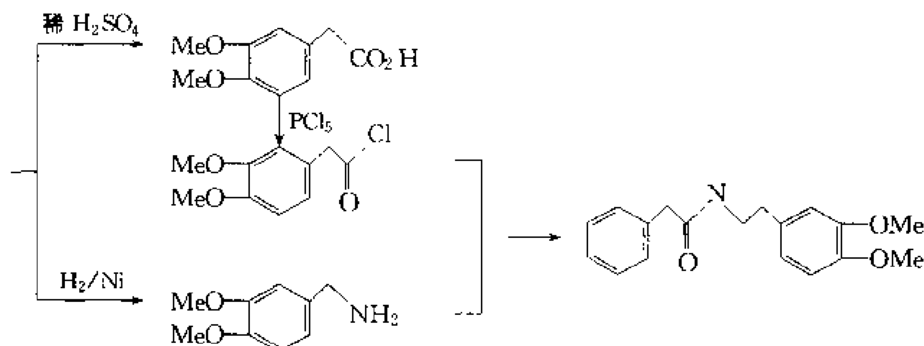
答案：





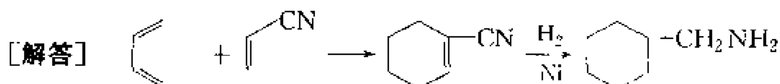
4. （复旦大学 2002 年试题）

［解答］

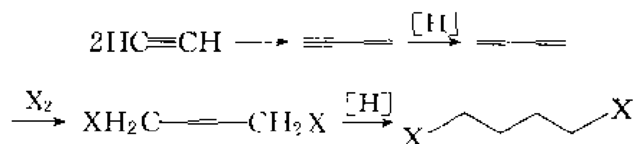


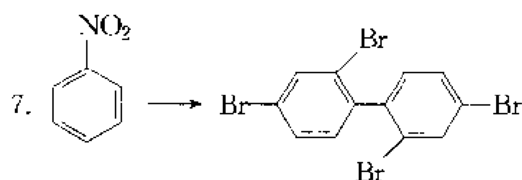
5. 以不超过 4 个碳的有机物为原料制备环己基甲胺。 （华东理工大学 2003 年试题）

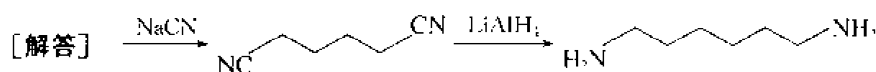
［解答］



6. 以乙炔为原料合成 $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$。 （华南理工大学 2005 年试题）

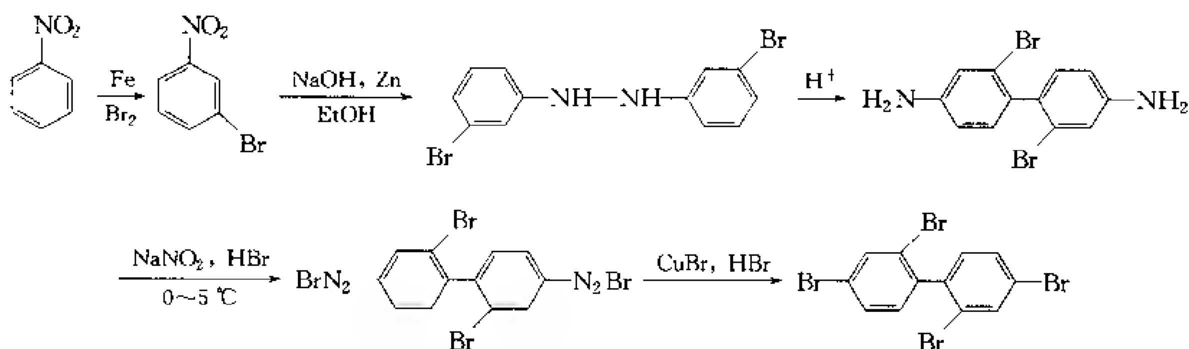


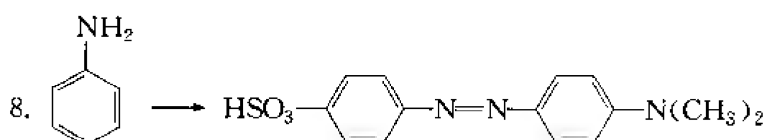
［解答］ 

7. 

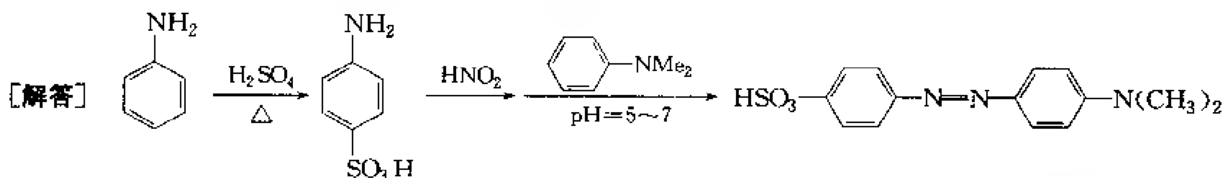
（兰州大学 2002 年试题）

［解答］





8. （云南大学 2004 年试题）

［解答］ 

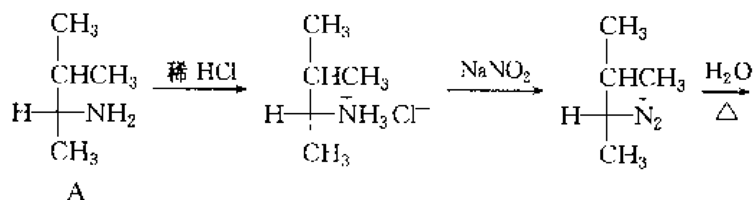


5.2.8 结构推断题

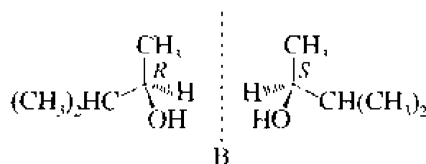
1. 某化合物 A($C_5H_{13}N$)有旋光性。当把 A 溶于稀盐酸后再加入 $NaNO_2/H_2O$ 处理则生成有旋光性的 B($C_5H_{12}O$)。B 可拆分成一对对映异构体。B 可以发生碘仿反应，B 用浓 H_2SO_4 处理后可得到 C(C_5H_{10})，当 C 被 $KMnO_4/H^+$ 氧化时可生成一分子酮 D 及一分子有机酸 E。试推导 A～E 所有化合物的构造式，并写出相关反应式(注：拆分的两种对映异构体应分别以透视式表示并给以 R、S 标记)。

（四川大学 2002 年试题）

［解答］ 根据题意分析推得 A～E 的反应过程为：



$$\underset{\text{B}}{\mathrm{(CH_3)_2CHCH(OH)CH_3}} \xrightarrow{\text{浓}H_2SO_4} \underset{\text{C}}{\mathrm{(CH_3)_2C{=}CHCH_3}} \xrightarrow{KMnO_4/H^+} \underset{\text{D}}{\mathrm{CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3}} + \underset{\text{E}}{\mathrm{CH_3COOH}}$$



2. 化合物 A($C_{22}H_{27}NO$)不溶于酸和碱，A 与盐酸水溶液一起加热，得到一清亮溶液，该溶液冷却后得苯甲酸沉淀。过滤出苯甲酸后，滤液加碱得到化合物 B($C_{15}H_{23}N$)，B 是非手性化合物，B 与苯甲酰氯反应可生成 A。当用 $NaNO_2/HCl$ 处理 B 时无气体放出，但可得到一不溶于稀酸的化合物。B 可用过量 CH_3I 处理后再经 AgOH/加热处理，给出化合物 C($C_9H_{19}N$)和苯乙烯。C 再经 CH_3I 和 AgOH/加热处理得 D。D 可由环己酮和 $CH_2{=}PPh_3$ 反应制备。写出 A，B，C，D 的结构。

(南开大学 2002 年试题)

[解答] 化合物 A 不溶于酸和碱，是中性化合物。又因为 A 能水解产生苯甲酸，所以断定 A 为苯甲酰胺，B 为胺。B 由酰胺水解得到，所以不可能为 3°胺；B 用 $NaNO_2/HCl$ 处理无气体逸出，所以不可能为 1°胺，B 为 2°胺。因为 D 可由环己酮（$C_6H_{10}{=}O$）和 $CH_2{=}PPh_3$ 制得，所以 D 为亚甲基环己烷，从而确定 B 的结构及 C 和 A 的结构。

$$\underset{\text{A}}{\mathrm{C_6H_5{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}N(CH_2CH_2{-}C_6H_5)(CH_2{-}C_6H_{11})}} \underset{C_6H_5COCl}{\xrightarrow{\text{浓}HCl/\triangle,\ -C_6H_5COOH}} \underset{\text{B}}{\mathrm{C_6H_5{-}CH_2CH_2NHCH_2{-}C_6H_{11}}}$$

$$\xrightarrow{CH_3I}\xrightarrow[\triangle]{AgOH} \underset{\text{C}}{\mathrm{C_6H_{11}{-}CH_2N(CH_3)_2}} + \mathrm{C_6H_5{-}CH{=}CH_2}$$

$$\xrightarrow{CH_3I}\xrightarrow[\triangle]{AgOH} \underset{\text{D}}{\mathrm{C_6H_{10}{=}CH_2}} + \mathrm{(CH_3)_3N}$$

3. 某化合物 A($C_7H_{15}N$)与 CH_3I 反应得可溶于水的盐 B($C_8H_{18}NI$)。B 与悬浮在水中的 AgOH 共热得 C($C_8H_{17}N$)。C 再经一次彻底甲基化 Hoffmann 降解得到三甲胺及 D(C_6H_{10})，D 可以吸收 2 mol H_2 成为 E(C_6H_{14})，E 的 NMR 谱图只有一个七重峰和一个三重峰，其面积比为 1∶6。试推导 A～E 的化学结构。

(武汉大学 2006 年试题)

[解答] 由题意可推测，A 是叔胺，B 为季铵盐，C 也是叔胺，D 是二烯，E 是烷烃，由 E 的 NMR 可推得 E 的结构 $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$，再反推得 A～D 的结构。

答案为：

A. 1,3,4-三甲基吡咯烷（环上两个 H_3C、CH_3，N—CH_3）　B. 对应的季铵盐（N 上两个 CH_3，I^-）　C. （H_3C、CH_3，环外双键，N—CH_3，—CH_3）　D. （H_3C、CH_3 二烯）　E. （H_3C、CH_3、H_3C、CH_3）

4. 化合物 A 不溶于苯、乙醚等有机溶剂，能溶于水，分子中只含有 C、H、N、O 四种类型的元素。A

加热后失去 1 mol 水得到 B，B 可以和溴的氢氧化钠溶液反应生成比 B 少一个氧和碳的化合物 C，C 和 $NaNO_2$ 的 HCl 溶液在低温下反应后再与次磷酸作用生成苯。写出 A、B、C 的构造式。

（华南理工大学 2006 年试题）

[解答] 由 C 经重氮化再与次磷酸作用生成苯，可以推测 C 是苯胺，C 由 B 经 Hoffmann 消除而得，则 B 为苯甲酰胺。由 A 的性质可推得 A 是苯甲酸胺。

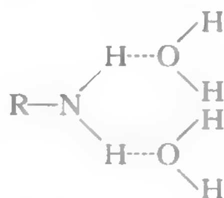
答案为：A. $C_6H_5-COONH_4$　B. $C_6H_5-CONH_2$　C. $C_6H_5-NH_2$

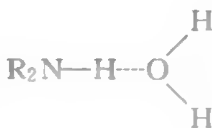
5.3 本章重点与难点回顾

本章的重点是各种含氮化合物的重要反应及其在有机合成中的应用、胺的碱性、芳环上的亲核取代反应历程、Hofmann 消去反应的机理和立体化学、烯胺的生成及其在有机合成中的应用等。

5.3.1 胺的碱性

综合电子效应、空间效应、溶剂化效应可推出胺的碱性强弱次序为：脂肪胺（水中：2°胺＞1°胺＞3°胺）＞氨＞芳香胺。而在气相或氯苯中，脂肪胺的碱性为 3°胺＞2°胺＞1°胺，这是因为在气相或氯苯中无溶剂化效应，碱性由电子效应和空间效应综合决定。而在水中有溶剂化效应，胺的碱性由电子效应、空间效应和溶剂化效应综合决定。溶剂化效应通过氢键使氮上的电子云密度增大，进而增大碱性。N 上的 H 越多，溶剂化效应越大。





R_3N

1°胺 N 上有两个 H　　2°胺 N 上有一个 H　　3°胺 N 上无 H

溶剂化效应最强　　溶剂化效应居中　　无溶剂化效应

所以在气相或氯苯中和在水中，胺的碱性排列次序不同。

芳香胺中，苯环上的吸电子基降低胺的碱性，供电子基增加胺的碱性。

苯胺 *N*，*N*－二甲基化后，其碱性增至 3 倍，而 2，4，6－三硝基苯胺 *N*，*N*－二甲基化后，其碱性增至 40 000 倍。这是因为在苯胺和 *N*，*N*－二甲苯胺 $C_6H_5\ddot{N}(CH_3)_2$ 中，氮上的孤对电子都跟苯环发生共轭，氮上甲基的供电子诱导效应增加了氮上的电子云密度，因此，*N*，*N*－二甲苯胺的碱性比苯胺有一定程度的增加，而在 *N*，*N*－二甲基－2，4，6－三硝基苯胺 $O_2N-C_6H_2(NO_2)_2-N(CH_3)_2$ 中，两个邻位硝基使－NMe_2 基不能和芳香环共平面，阻止了氮上孤对电子与芳环的共轭，使硝基不能通过共轭效应吸引氮上的电子。跟 2，4，6－三硝基苯胺相比，*N*，*N*－二甲基－2，4，6－三硝基苯胺的碱性大大增加。

5.3.2 胺的沸点

丁胺的相对分子质量与丁醇相近，但丁胺的沸点(77.8 ℃)比丁醇的沸点(117 ℃)低得多，但丁胺的碱性却比丁醇强许多。这是因为 N 的电负性不如 O 强，所以胺的氢键不如醇的氢键强，因此胺的沸点比同相对分子质量的醇低。同样原因，N 对未共用电子对的束缚能力比 O 小，因此胺的碱性比醇强。

三甲胺的相对分子质量虽比二甲胺的大，但其沸点却比二甲胺的低，是由于三甲胺分子间不能形成氢键，而二甲胺分子间能形成氢键，破坏氢键需要能量，所以二甲胺的沸点比三甲胺的高。

5.3.3 季铵碱的 Hofmann 消去反应

在季铵碱的 Hofmann 消去反应中，CH_3 上的氢优先脱去，其次 RCH_2，最后是 R_2CH，即双键碳原子上含烷基最少的烯烃最易生成。这和 Saytzeff 规则恰好相反。例如：

$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle N^+(CH_3)_3}{CH}CH_2OH^- \xrightarrow{\triangle} \underset{(95\%)}{CH_3CH_2CH{=}CH_2} + \underset{(5\%)}{CH_3CH{=}CHCH_3} + (CH_3)_3N$$

H, H_3C, H, $N^+(CH_3)_3OH^-$ $\xrightarrow{\triangle}$ H, H_3C

这是由于季铵碱 β-碳上连有的供电子基团降低了 β-氢的酸性，使碱性试剂进攻酸性强的 β-碳原子上的氢原子。

当 β-碳原子上连有吸电子基团或不饱和基团(如硝基、羰基、苯基等)时，β-H 酸性增大，容易消除，Hofmann 规则则不适用，例如：

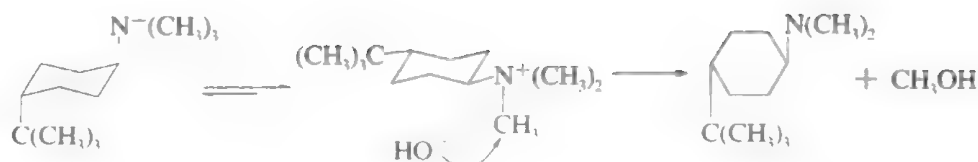
$$C_6H_5{-}CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_2CH_3}{N^+}(CH_3)_2OH^- \xrightarrow{\triangle} C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + (CH_3)_2NCH_2CH_3$$

CO_2Et, OH^-, N, CH_3 $\xrightarrow{\triangle}$ CO_2Et, N, CH_3

季铵碱热消除是反式共平面消除，例如：

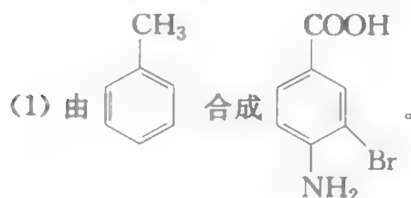
$N^+(CH_3)_3$, $(CH_3)_3C$, H $\xrightarrow{-H_2O}$ $C(CH_3)_3$ $+ N(CH_3)_3$

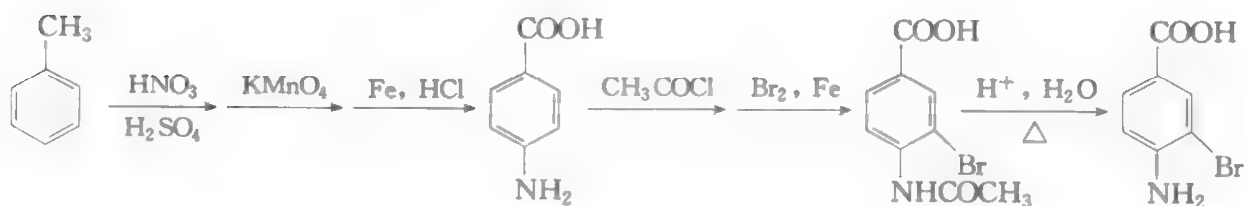
在下列反应中构象存在的可能性太小，主要是取代反应。

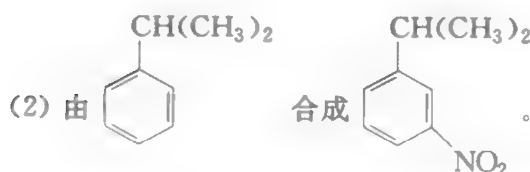


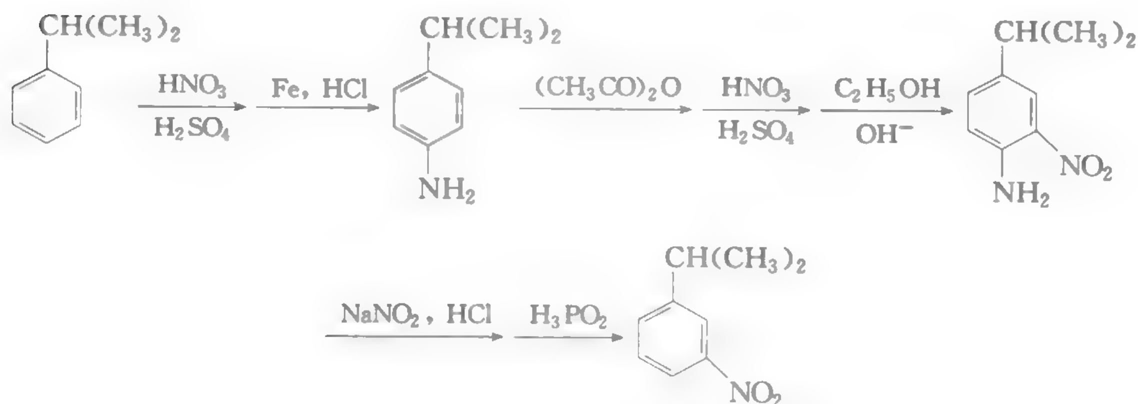
5.3.4 —NH_2 的保护

芳胺在卤化时，因—NH_2 使苯环强烈活化，很难生成一取代产物，而芳胺硝化时，因—NH_2 具还原性，容易被硝酸氧化。因此在有关合成反应时应先使—NH_2 酰基化保护起来，反应完成后再水解恢复—NH_2。例如：



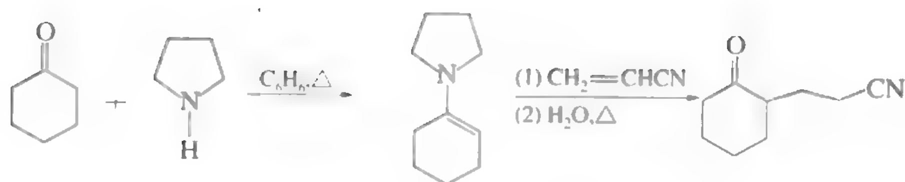




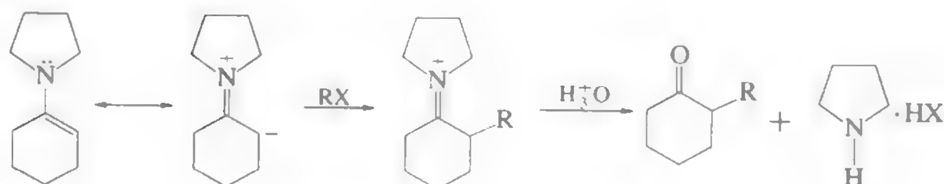


5.3.5 烯胺的应用

常用的制备烯胺的方法是醛或酮与仲胺缩合。烯胺与卤代烃起亲核取代反应，可在原有酮的 α 位导入一烃基；与酰卤反应则得到 β-二酮；与 α-卤代酮反应得到 1，4-二羰基化合物；若与 α、β-不饱和羰基化合物作用，发生迈克尔加成反应，生成 1，5-二羰基化合物，例如：

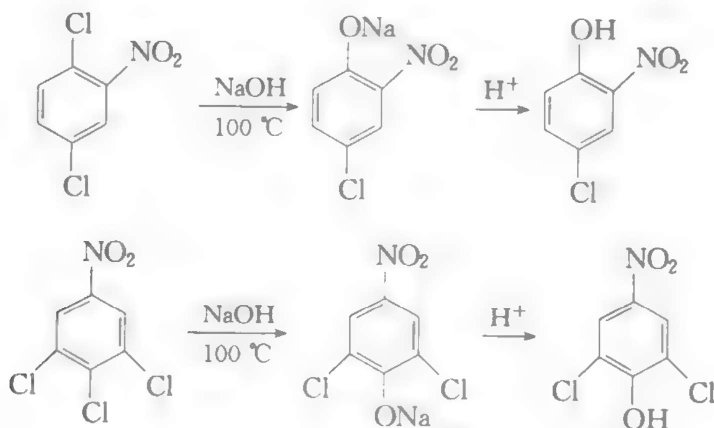


其机理为：



5.3.6 芳环上的亲核取代反应

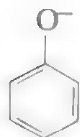
芳环上吸电子取代基使得环上电子云密度降低，硝基是强吸电子基，它使苯环上的亲电取代反应难以进行，但它使得其邻位或对位上的原子或基团（如卤原子、烷氧基、氰基、硝基等）易被亲核试剂取代。例如：



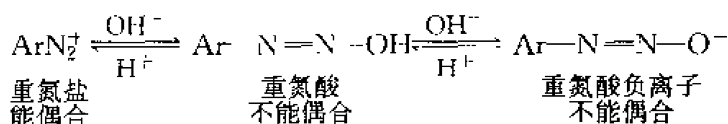
5.3.7 重氮盐的应用

1. 芳香重氮盐与酚的偶联

通常芳香重氮盐与酚的偶联在弱碱性介质中进行，与芳胺偶联在弱酸性或中性介质中进行。这是因为芳香重氮盐与酚的偶联反应为芳环上的亲电取代反应。在弱碱性介质中：（苯酚，OH）$\underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}}$

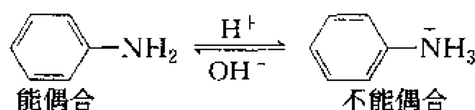


，平衡偏向右边，在—O^-上的电子与苯环共轭，使苯环电子云密度增大，它比酚更易发生亲电取代反应。但当碱性太强（pH>10）时，重氮盐会与 OH^- 发生反应，生成重氮酸或重氮酸负离子，使之失去偶合能力。



2. 芳香重氮盐与芳胺的偶联

芳香重氮盐与芳胺偶联需在弱酸性或中性介质(pH5～7)中进行，因为这时芳胺还不会转化为不活泼的铵盐，而重氮盐的浓度也最大，偶联反应在此条件下很容易发生。如果溶液的 pH<5，胺转变为铵盐的倾向性加大，偶合的速度就很慢了。



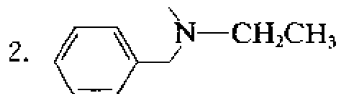
3. 去—NH_2 基化反应

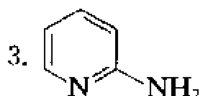
在芳香族化合物的合成中，若有些基团不能直接引入，可通过芳基重氮盐转变引入；如不符合定位效应，可利用胺的强活化邻、对位的效应引入氨基，然后再通过重氮化用氢取代之。去氨基化反应在合成中十分有用。另外，目标分子的 H 也可通过—SO_3H 去掉—H。

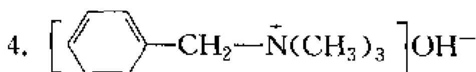
5.4 习　　题

5.4.1 命名或写结构式

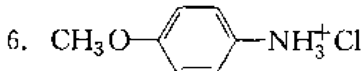
1. 苯乙酮缩氨脲　　（大连理工大学 2005 年试题）

2. 　　（北京理工大学 2006 年试题）

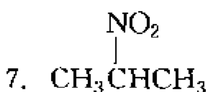
3. 　　（华南理工大学 2005 年试题）

4. 　　（河北工业大学 2002 年试题）

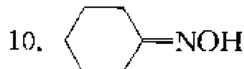
5. 1，2′-偶氮萘　　（武汉化工学院 2003 年试题）

6. 　　（武汉化工学院 2003 年试题）

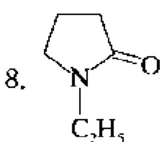
7. $CH_3\underset{|}{C}HCH_3$ (NO_2 在 2 位)　　（武汉化工学院 2003 年试题）

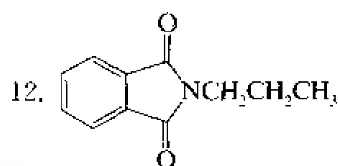
8. 　　（武汉化工学院 2003 年试题）

9. $H_2N(CH_2)_4NH_2$　　（浙江工业大学 2004 年试题）

10. 　　（华南理工大学 2005 年试题）

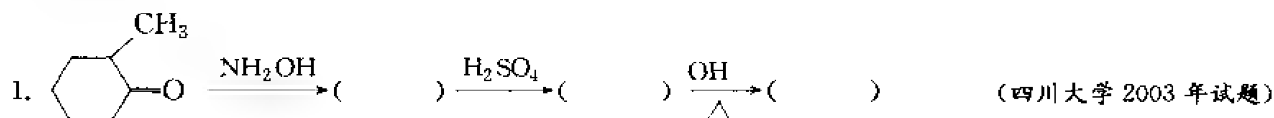
11. 　　（南开大学 2005 年试题）





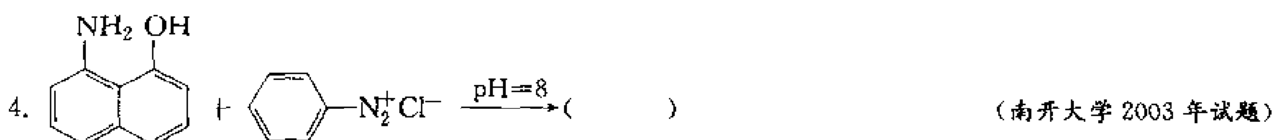
（华中科技大学 2004 年试题）

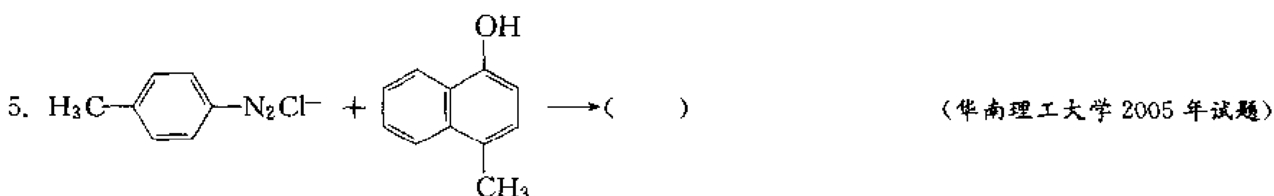
5.4.2 完成反应式

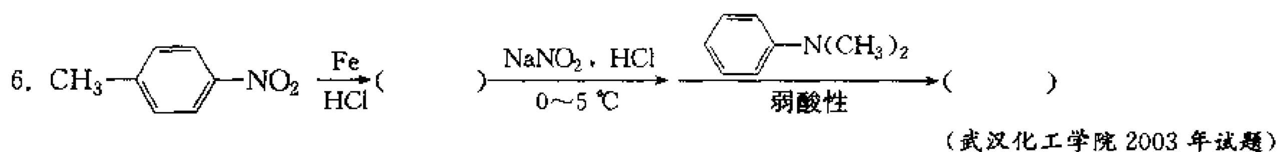




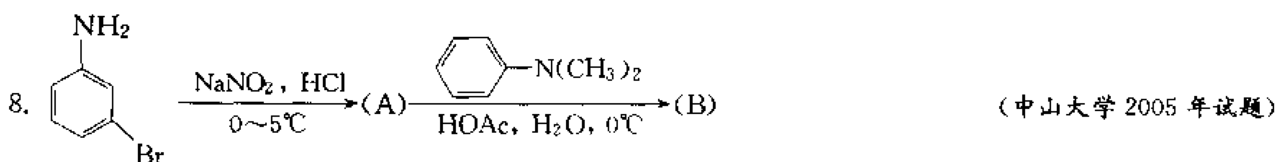














10. Me(H)C(Et)–C(=O)NH$_2$ $\xrightarrow{Br_2/NaOH}$ (　　) （浙江大学 2005 年试题）

11. C_6H_5–NO_2 + Zn $\xrightarrow[EtOH]{NaOH}$ (　　) $\xrightarrow{H^-}$ (　　) （兰州大学 2003 年试题）

12. 1-萘酚（OH） + HCHO + $(CH_3)_2NH$ ⟶ (　　) （浙江大学 2004 年试题）

13. $CH_3CH_2COCH_2CH_2CONH_2$ $\xrightarrow{LiAlH_4}$ (　　) （浙江大学 2004 年试题）

14. CH_3COCH_3 $\xrightarrow{HCHO,\ (CH_3)_2NH,\ HCl}$ (　　) （浙江大学 2004 年试题）

15. 环己烷（CH_2Ph，NMe_2） $\xrightarrow[(2)\ \triangle]{(1)\ H_2O_2}$ (　　) （复旦大学 2005 年试题）

16. 双环酮肟（N–OH，H，H） $\xrightarrow{H^+}$ (　　) （兰州大学 2005 年试题）

17. $C_6H_5CH_2COOH$ $\xrightarrow{SOCl_2}$ (　　) $\xrightarrow{NH_3}$ (　　) ⟶ $\xrightarrow[OH^-]{NaOBr}$ (　　)；$\xrightarrow{P_2O_5}$ (　　)

（南京工业大学 2004 年试题）

18. $CH_2CH_2CH_2CN$（OH） $\xrightarrow[H_2O,\ \triangle]{H^+}$ (　　) $\xrightarrow{\triangle}$ (　　) （华中科技大学 2003 年试题）

5.4.3 选择题和填空题

1. 鉴别甲胺、二甲胺、三甲胺的试剂是(　　)。

A. $AgNO_3$　B. $FeCl_3$　C. HNO_2　D. Fehling 试剂

E. Lucas 试剂

（中山大学 2005 年试题）

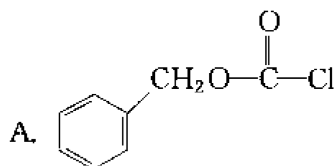
2. 下列重氮离子进行偶合反应，(　　)的活性最大。

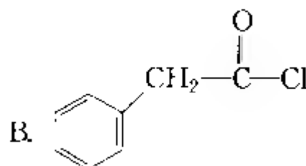
A. $N\equiv\overset{+}{N}$–C_6H_4–$N(CH_3)_2$　B. $N\equiv\overset{+}{N}$–C_6H_4–NO_2

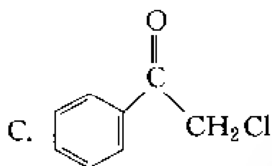
C. $N\equiv\overset{+}{N}$–C_6H_4–OCH_3　D. $N\equiv\overset{-}{N}$–C_6H_4–SO_3H

（大连理工大学 2003 年试题）

3. 下列哪个试剂可用于多肽合成中的氨基保护？(　　)

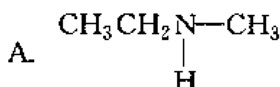
A. 

B. 

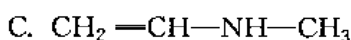
C. 

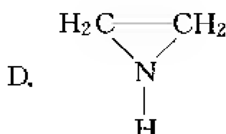
（中山大学 2003 年试题）

4. 用过量的 CH_3I 处理一未知胺，2 当量的 CH_3I 与此胺反应后，所得产物为用 Ag_2O 和水处理，再加热到 120 ℃，得到的产物为三甲胺和乙烯，则此胺可能为（　　）。

A. 

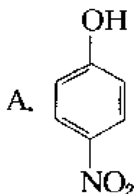
B. 

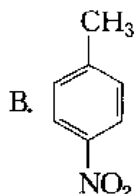
C. 

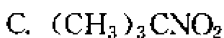
D. 

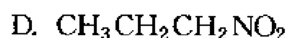
（中国科技大学 2004 年试题）

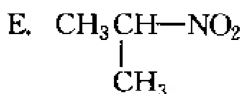
5. 下列化合物中，（　　）能溶于氢氧化钠溶液中。

A. 

B. 

C. 

D. 

E. 

（大连理工大学 2003 年试题）

6. 相同相对分子质量的正丙胺和三甲胺的沸点相差近 46 ℃，前者比后者沸点高的主要原因是（　　）。

A. 正丙胺存在着分子间氢键

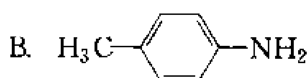
B. 正丙胺的极性较大

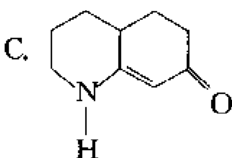
C. 三甲胺的结构接近球形

D. 正丙胺是直链烃衍生物（上海大学 2004 年试题）

7. 下列化合物中哪一个化合物的碱性居中？（　　）

A. 

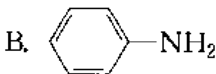
B. 

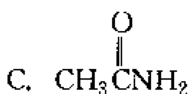
C. 

（中山大学 2003 年试题）

8. 下列含氮化合物中碱性最强的是（　　）。

A. 

B. 

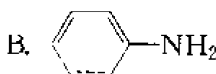
C. 

D. 

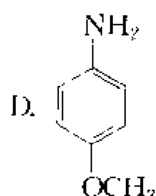
（湖南大学 2004 年试题）

9. 将下列化合物按碱性从大到小排列（　　）。

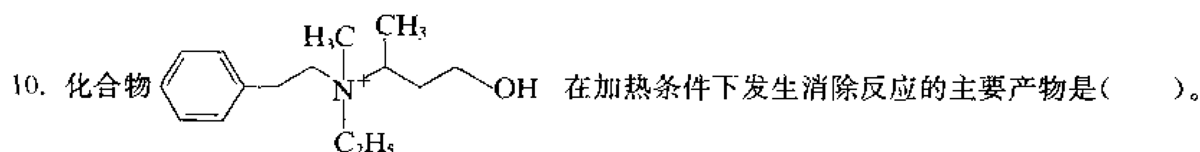
A. 

B. 


C. $(CH_3CH_2)_4\overset{+}{N}OH^-$

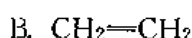
D. 

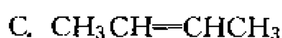
（兰州大学 2003 年试题）

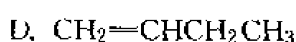


10. 化合物（见上图）在加热条件下发生消除反应的主要产物是（　　）。


A. $C_6H_5CH{=}CH_2$

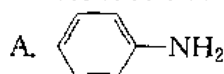

B. $CH_2{=}CH_2$

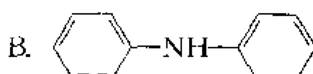

C. $CH_3CH{=}CHCH_3$

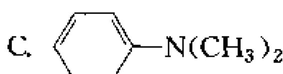

D. $CH_2{=}CHCH_2CH_3$

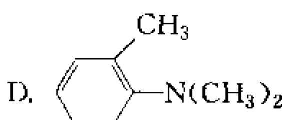
（武汉大学 2005 年试题）

11. 下列化合物中哪个碱性最强？（　　）

A. 

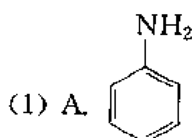
B. 

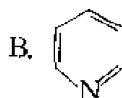
C. 

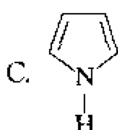
D. 

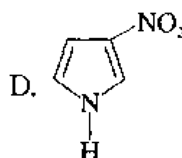
（上海大学 2003 年试题）

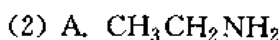
12. 按碱性强弱次序排列（　　）。

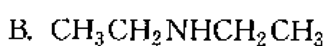
(1) A. 

B. 

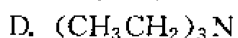
C. 

D. 

(2) 
A. $CH_3CH_2NH_2$


B. $CH_3CH_2NHCH_2CH_3$

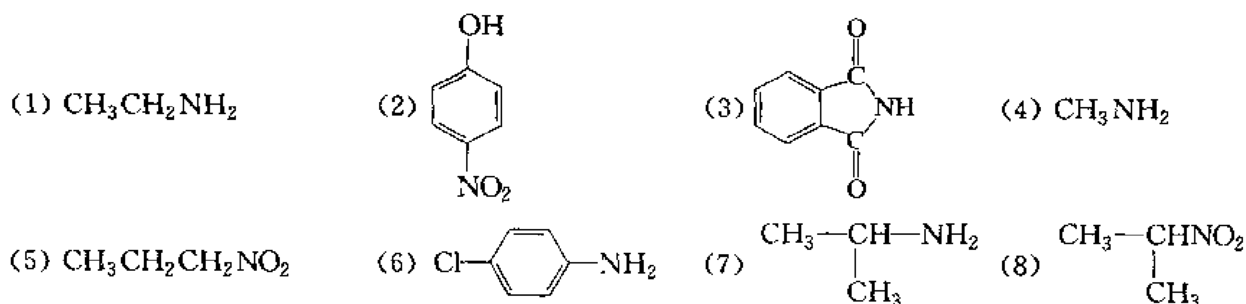

C. $CH_3CH_2CONH_2$


D. $(CH_3CH_2)_3N$

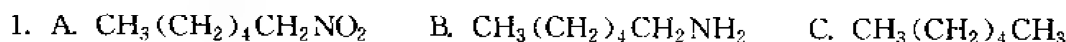
（上海交通大学 2004 年试题）

5.4.4 简答题

下列化合物哪些可溶于 HCl，哪些可溶于 NaOH 溶液？（河北工业大学 2002 年试题）



5.4.5 分离与鉴别题


1. A. $CH_3(CH_2)_4CH_2NO_2$　B. $CH_3(CH_2)_4CH_2NH_2$　C. $CH_3(CH_2)_4CH_3$

（浙江工业大学 2001 年试题）

2. 用化学方法提纯：苯胺中含有少量硝基苯。（北京理工大学2005年试题）

3. A. 邻甲苯胺 B. N-甲基苯胺 C. N，N-二甲基苯胺（华中科技大学2004年试题）

4. C_6H_5-OH，$C_6H_5-NH_2$，C_6H_5-COOH（湖南大学2004年试题）

5.4.6 机理题

1. 3-(4-叠氮基癸基)环己-2-烯酮 $\xrightarrow[Pd/CaCO_3]{H_2}$ 螺环酮胺（1-氮杂螺[5.5]十一烷-7-酮，N邻位带戊基）（浙江大学2003年试题）

2. 2-甲基戊-2,4-二醇 $\xrightarrow[H^+]{CH_3CN}$ 2,4,4,6-四甲基-5,6-二氢-4H-1,3-噁嗪（云南大学2004年试题）

3. $Ph_2C(OH)CONH_2 \xrightarrow{Br_2/NaOH} Ph_2C=O$（云南大学2004年试题）

4. 丁二酰亚胺 $\xrightarrow{Br_2/NaOH} H_2NCH_2CH_2COOH$（四川大学2006年试题）

5. $H_2NCH_2CH_2$-取代四氢噻喃-2-酮 $\longrightarrow$ HS-取代氮杂环辛酮（内酰胺）（浙江大学2004年试题）

5.4.7 合成题

1. L-脯氨酸（吡咯烷-2-COOH，N—H），$CH_2=CHCN$ $\longrightarrow$ N-CH_2CH_2CN-吡咯烷-2-CH_2OH（复旦大学2004年试题）

2. HO—C(H)(CH_3)(C_2H_5) $\longrightarrow$ H—C(CH_3)(C_2H_5)—CH_2NH_2（复旦大学2004年试题）

3. 由乙醛合成丙胺。（华南理工大学2004年试题）

4. 由苯和碘甲烷合成 $C_6H_5-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$。（华南理工大学2005年试题）

5. 用适当原料合成（哌啶-2-羧酸内盐，$\overset{+}{N}H_2$，COO^-）。　　（中国科技大学 2002 年试题）

6. 苯，CH_3CH_2COOH $\longrightarrow$ $H_2N-C_6H_4-CH_2CH_2CH_3$（对位）　　（复旦大学 2003 年试题）

7. 甲苯（CH_3） $\longrightarrow$ 3,5-二溴甲苯（CH_3，Br，Br）　　（浙江大学 2003 年试题）

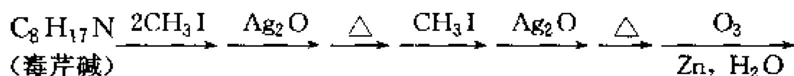
8. 间二硝基苯（NO_2，NO_2） $\longrightarrow$ 2,3-二氯苯酚（OH，Cl，Cl）　　（上海大学 2003 年试题）

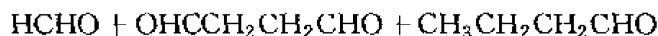
9. 用不超过四碳的有机化合物合成$(CH_3)_3CNH_2$。　　（南京大学 2005 年试题）

6.4.8 结构推断题

1. 化合物 A($C_6H_{13}N$)与 CH_3I 作用生成化合物 B($C_7H_{16}NI$)。B 与湿 Ag_2O 作用加热后生成 C($C_7H_{15}N$)。C 经彻底甲基化热分解反应生成三甲胺和化合物 D。1 摩尔 D 吸收 2 摩尔氢后生成异戊烷，推测 A 的结构。　　（北京交通大学 2004 年试题）

2. 毒芹的活性成分是一个叫做毒芹碱的生物碱，据说这个化合物是使苏格拉底致死的原因，从以下所示的反应中，推测毒芹碱的结构。

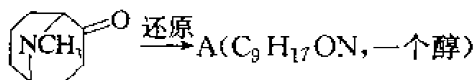


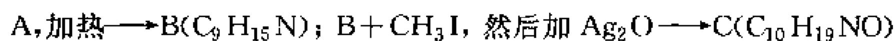


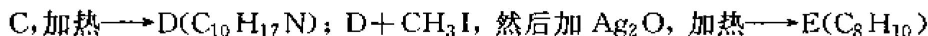
（哈尔滨工业大学 2002 年试题）

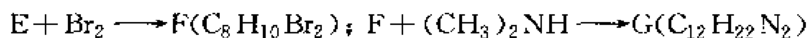
3. 分子式为 $C_{14}H_{12}NOCl$ 的天然固体化合物 A，与 NaOH 溶液回流，经盐酸酸化可得分子式分别为 $C_7H_5O_2Cl$ (B)和 $C_7H_{10}NCl$ (C)的化合物；B 在 PCl_3 存在下与胺反应，可得分子式为 C_7H_6NOCl 的化合物 D，D 与次溴酸钠溶液作用生成对氯苯胺。C 与亚硝酸反应生成黄色油状物，C 与对甲苯磺酰氯反应生成不溶于碱的化合物。试推测 A、B、C、D 的结构式。　　（华东理工大学 2002 年试题）

4. 写出下列化合物的结构，从 A 到 H。











（青岛科技大学 2000 年试题）

5. 化合物 A($C_{13}H_{19}N$)和过量 CH_3I 反应得 B($C_{11}H_{22}NI$)，B 用湿 Ag_2O 处理后得 C，C 加热得 D (C_5H_8)和 E($C_9H_{13}N$)，D 经臭氧化和还原水解得到戊二醛，E 的核磁共振谱图中在 δ7.5 处有 5 个氢的吸收峰。试推测化合物 A～E 的构造式。 (华中科技大学 2003 年试题)

6. 一个化合物(A)，分子式为 $C_6H_{15}N$，能溶于稀盐酸，与亚硝酸在室温下作用放出氮气得到(B)，(B)能发生碘仿反应，(B)和浓硫酸共热得到(C)，(C)能使溴水褪色，用高锰酸钾氧化(C)，得到乙酸和 2-甲基丙酸，请写出 A、B、C 的结构式。 (浙江大学 2003 年试题)

5.5 习题参考答案

5.5.1 命名或写结构式

1. $C_6H_5-C(CH_3)=N-NH-C(=O)-NH_2$ 2. N-甲基-N-乙基苄胺 3. 2-氨基吡啶 4. 氢氧化三甲基苄基铵

5. (α-萘基)-NH—NH-(β-萘基) 6. 氯化对甲氧苯基铵 7. 2-硝基丙烷 8. N-乙基-γ-丁内酰胺

9. 1，4-丁二胺 10. 环己酮肟 11. N，N-二甲基苯胺 12. N-正丙基邻苯二甲酰亚胺

5.5.2 完成反应式

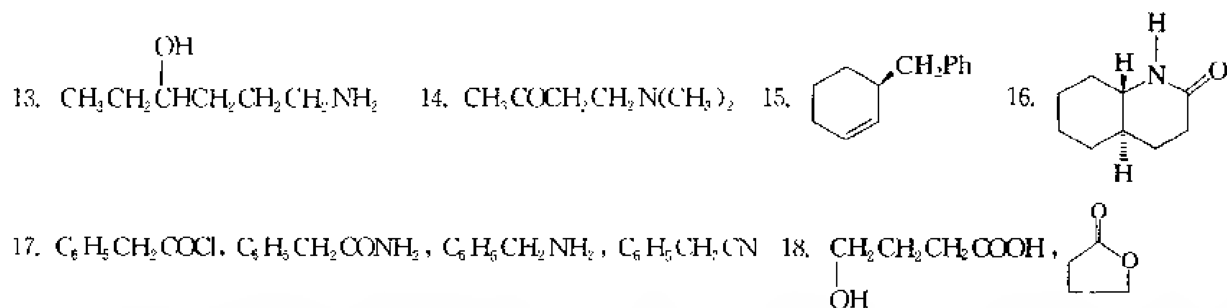
1. 2-甲基环己酮肟 (C=N—OH)，7-甲基己内酰胺，$H_2N-CH(CH_3)-(CH_2)_4-COO^-$ 2. HO—(环己基)—CN 3. 吲哚类环 (苯并含氮杂环)

4. C_6H_5—N=N—(萘环，4-OH，5-NH₂) 5. 1-羟基-4-甲基-2-萘基—N=N—C_6H_4—CH_3 6. $H_3C-C_6H_4-NH_2$，

$H_3C-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$ 7. $C_6H_5CH=CH_2$ 8. A. 间溴苯基重氮氯化物 (N_2Cl，Br)

B. 间-Br-C_6H_4—N=N—C_6H_4—$N(CH_3)_2$ 9. $C_6H_5CH_2N(CH_3)CH_2CH_3$ 10. Me、Et、H、NH_2 立体构型

11. C_6H_5—NHNH—C_6H_5，$H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$ 12. 1-羟基-2-萘基—$CH_2N(CH_3)_2$



17. $C_6H_5CH_2COCl$，$C_6H_5CH_2CONH_2$，$C_6H_5CH_2NH_2$，$C_6H_5CH_2CN$ 18. $\underset{\text{OH}}{CH_2}CH_2CH_2COOH$，

5.5.3 选择题和填空题

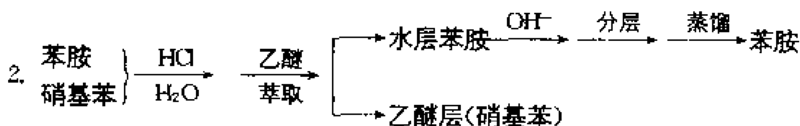
1. C 2. D 3. B 4. A 5. A，D，E 6. A 7. C 8. A 9. C>A>D>B 10. A 11. D 12. (1) B>A>C>D (2) B>A>D>C

5.5.4 简答题

可溶于 HCl 的碱性化合物：(1)、(4)、(6)、(7)
可溶于 NaOH 溶液的酸性化合物：(2)、(3)、(5)、(8)

5.5.5 分离与鉴别题

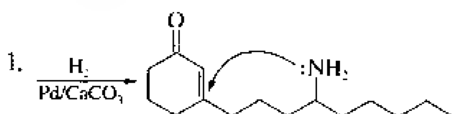
1. 加 $NaNO_2$/HCl 有 N_2 放出的为 B，能溶于 NaOH 溶液的为 A。

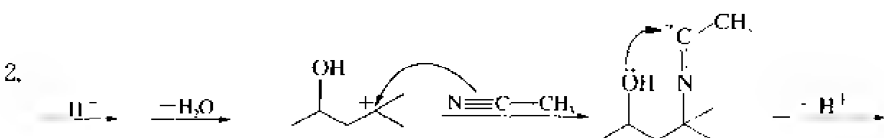
2. 

3. 分别加 C_6H_5—SO_2Cl，不反应的为 C，沉淀溶于 NaOH 溶液的为 A，沉淀不溶于 NaOH 溶液的为 B。

4. 先加 $NaHCO_3$ 溶液将 C_6H_5—COOH 分离出，再加 NaOH 溶液将 C_6H_5—OH 分离出。

5.5.6 机理题

1. 

2. 

3. $\xrightarrow{OH^-}\xrightarrow{Br_2}\xrightarrow{-HBr}$ $Ph_2C(OH)—CON\!:$ ⟶ $Ph_2C(OH)—NCO$ $\xrightarrow{H_2O}$ $Ph_2C(NH_2)(OH)$ $\xrightarrow{-NH_3}$

4. 丁二酰亚胺 $\xrightarrow[H_2O]{OH}$ $H_2NCOCH_2CH_2COOH$ $\xrightarrow[OH]{Br_2}$ $BrHNCOCH_2CH_2COOH$ $\xrightarrow{OH}$ $O=C(N^--Br)CH_2CH_2COOH$ ⟶ $O=C=N—CH_2CH_2COOH$ $\xrightarrow{H_2O}$ $NH_2CH_2CH_2COOH$

5. ⟶ (S, OH, H_2C, NH, CH_2) ⟶

5.5.7 合成题

1. $\xrightarrow{SO_2Cl}$ (吡咯烷)$COCl$ $\xrightarrow{MeOH}$ (吡咯烷)CO_2Me $\xrightarrow[THF]{LAH}$ (吡咯烷)CH_2OH $\xrightarrow{CH_2=CHCN}$ 产物

2. $\xrightarrow[Py.]{TsCl}$ TsO(H) $\xrightarrow[S_N2]{KCN}$ (H)NC $\xrightarrow[(2)\ H_2O]{(1)\ LAH}$ 产物

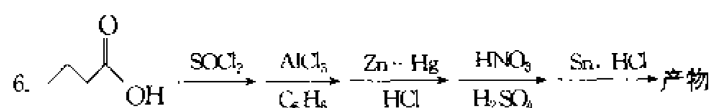
3. $\xrightarrow{NaBH_4}\xrightarrow{PBr_3}\xrightarrow{NaCN}$ CH_3CH_2CN $\xrightarrow{LiAlH_4}$ 产物

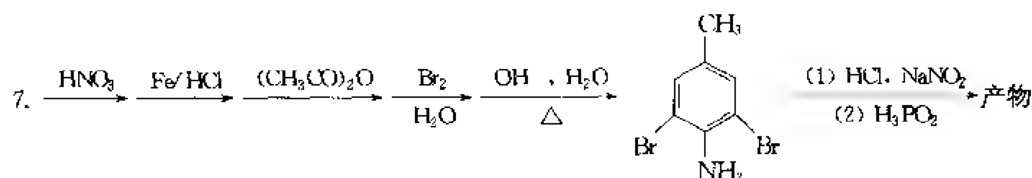
4. 苯 $\xrightarrow{混酸}$ 硝基苯(NO_2) $\xrightarrow{[H]}$ 苯胺(NH_2) $\xrightarrow{CH_3I}$ $C_6H_5N(CH_3)_2$

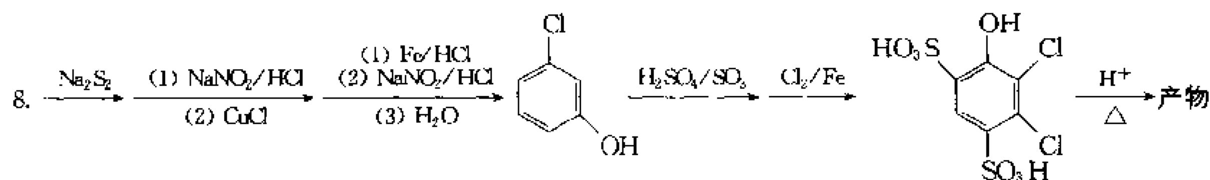
苯胺(NH_2) $\xrightarrow{HNO_2}$ $C_6H_5N_2^+$ $\xrightarrow[H^+]{C_6H_5N(CH_3)_2}$ $C_6H_5—N=N—C_6H_4—N(CH_3)_2$

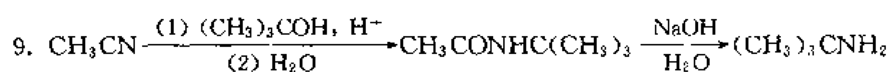
5. 邻苯二甲酰亚胺钾(NK) $\xrightarrow{BrCH(CO_2Et)_2}$ 邻苯二甲酰亚氨基—$CH(CO_2Et)_2$ $\xrightarrow[(2)\ Br(CH_2)_4Br]{(1)\ NaOEt}$

邻苯二甲酰亚氨基—$C(CO_2Et)_2$—$CH_2(CH_2)_3Br$ $\xrightarrow[EtOH]{NaOH}$ (哌啶, N—H)$(COO^-)_2$ $\xrightarrow[\triangle]{H^+}$ 产物

6.


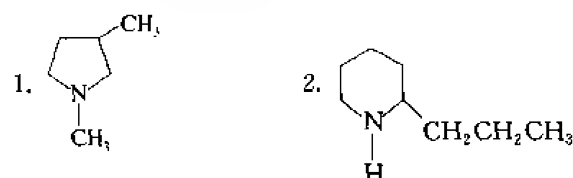
7.


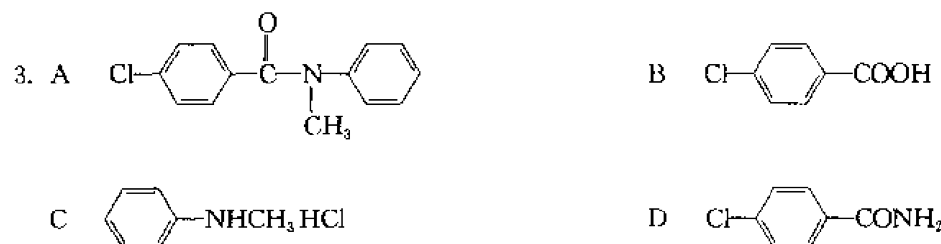
8.


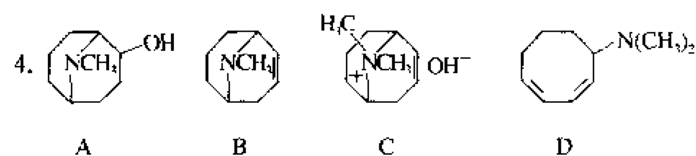
9.


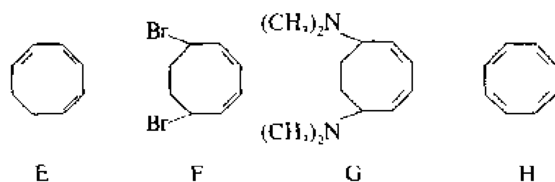
$$CH_3CN \xrightarrow[(2)\ H_2O]{(1)\ (CH_3)_3COH,\ H^+} CH_3CONHC(CH_3)_3 \xrightarrow[H_2O]{NaOH} (CH_3)_3CNH_2$$

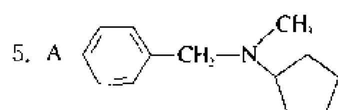
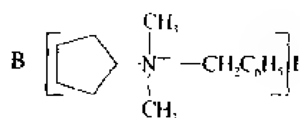
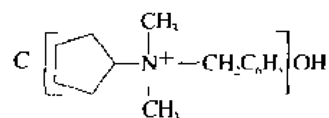
5.5.8 推测结构

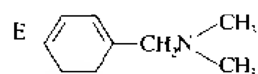
1. 2.


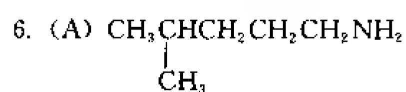
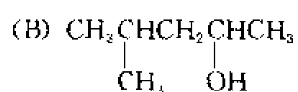
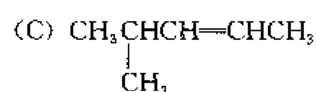
3.


4.




5. A  B  C 

D  E 

6. (A)  (B)  (C) 

6 杂环化合物

6.1 基本内容概述

6.1.1 定义

构成环系的原子除碳原子外还含有O、S、N等杂原子的环状化合物统称为杂环化合物(Heterocyclic compounds)。杂环化合物通常特指那些环系比较稳定且具有不同程度芳香性的杂环化合物,即芳杂环化合物(Aromatic heterocycles)。

6.1.2 杂环化合物的分类和命名

根据杂环骨架分类法分类:按环的大小,杂环化合物可分为五元杂环和六元杂环两大类;按照分子中环的形式,杂环化合物可分为单杂环和稠杂环两大类;还可按照环中杂原子的种类及数目的多少分为含一个杂原子的杂环及含有两个或两个以上杂原子的杂环。根据杂环上碳原子的电荷密度不同来分类的方法:杂环化合物可分为多π芳杂环和缺π芳杂环两大类。环上碳原子电荷密度比苯大的,称为多π芳杂环,通常都是五元芳杂环。环上碳原子电荷密度比苯小的称为缺π芳杂环,通常都是六元含氮芳杂环。

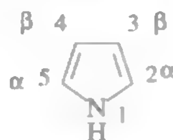
杂环化合物的命名常采用"音译法",即按英文名称的读音,选用同音口字旁的汉字命名,"口"字旁作为杂环的标志。

对于单杂环化合物,一般从杂原子开始,依次用1,2,3,4,…编号。若环上有取代基,要使取代基的碳原子的位次保持最小;若同一环上有多个杂原子,应使杂原子所在位次的编号最小,并按O、S、—NH—、—N=的顺序决定优先的杂原子。

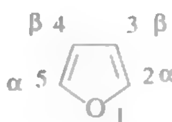
环上只有一个杂原子时,有时也把靠近杂原子的碳用α、β、γ进行编号。有特定名称的稠杂环有其固定的编号顺序,通常是从一端开始依次编号,共同的碳原子一般不编号;编号时还要注意使杂原子尽可能取较小的编号,并遵守杂原子的优先顺序;嘌呤是个特例,不仅共同碳原子参与编号,而且编号顺序也很特别。

如杂环化合物有两种或多种异构体,为了区别,还必须标明环上一个或多个氢原子所在的位置,即在名称前面加上标位的阿拉伯数字及斜体大写的"*H*"。这种氢称为"指示氢"或"标氢"。

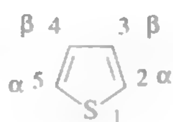
1. 五元杂环化合物



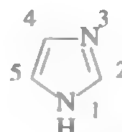
吡咯
(pyrrole)



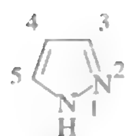
呋喃
(furan)



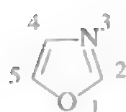
噻吩
(thiophene)



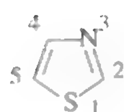
咪唑
(imidazole)



吡唑
(pyrazole)

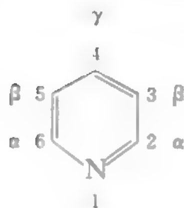


噁唑
(oxzaole)

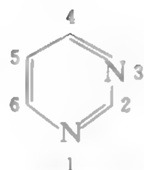


噻唑
(thiazole)

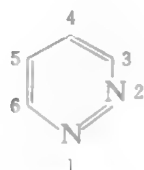
2. 六元杂环化合物



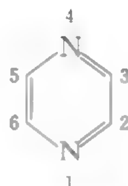
吡啶
(pyridine)



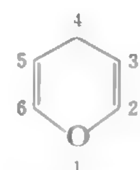
嘧啶
(pyrimidine)



哒嗪
(pyridazine)

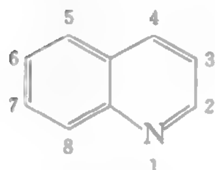


吡嗪
(pyrazine)

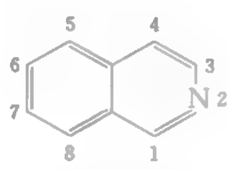


4H-吡喃
(4H-pyran)

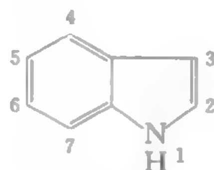
3. 稠杂环



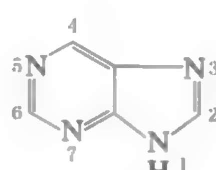
喹啉
(quinoline)



异喹啉
(isoquinoline)



吲哚
(indole)



嘌呤
(purine)

6.1.3 芳香性

Hückel 规则所讨论的芳香性并未限定成环原子非要碳原子不可，许多杂环化合物也都有芳香性。有代表性的芳杂环化合物为呋喃、吡咯、噻吩和吡啶。这些芳香性分子中的杂原子提供 2 个孤对电子或不提供孤对电子参与 π 离域体系，这取决于是否满足 $4n+2$ 电子数的要求。

五元杂环化合物，如呋喃、吡咯和噻吩，4 个碳原子和 1 个杂原子都位于同一平面上，彼此以 σ 键相连；每一个碳原子还有一个电子在 p 轨道上，杂原子有两个电子在 p 轨道上，这五个 p 轨道垂直于环所在的平面，相互交盖，形成 6 个 π 电子的环状共轭体系，符合 $4n+2$ 规则，具有芳香性。呋喃、吡咯和噻吩的离域能均比苯的离域能(150.5 kJ · mol^{-1})低，分别为 67 kJ · mol^{-1}、88 kJ · mol^{-1} 和 117 kJ · mol^{-1}，因此，他们的芳香性均比苯差。芳香性强弱次序为：苯＞噻吩＞吡咯＞呋喃。由于杂原子都分别使环上碳原子的电子云密度升高，使环活化，因而环上发生芳香族亲电取代反应的活性都比苯高，依次为：吡咯＞呋喃＞噻吩＞苯。这就决定了五元杂环化合物的亲电取代反应有其特殊性，例如特殊的亲电试剂以及特殊的反应条件等。亲电取代反应发生在 α 位，可发生硝化、磺化、卤化、傅-克反应，呋喃还可发生 Diels-Alder。

六元杂环化合物，如吡啶，其结构与苯环相似，构成环的六个原子处于同一平面上，原子间使以 sp^2 杂化轨道相互交盖形成 6 个 σ 键，键角为 120°。环上每个原子还有一个电子在 p 轨道上，p 轨道与环平面垂直，相互交盖形成含 6 个 π 电子的闭合大 π 键，符合 $4n+2$ 规则，具有芳香性。氮原子的第三个 sp^2 杂化轨道上有一对未共用电子对，他们不与 π 体系发生作用。由于氮原子的电负性较碳原子的大，使得环上碳原子电子云密度下降，所以其亲电取代反应活性比苯低得多，与硝基苯相似，反应主要发生在 β 位上。而发生亲核取代反应却比苯容易得多。

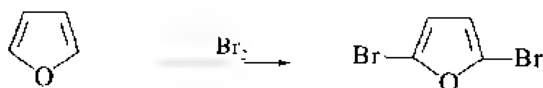
6.1.4 亲电取代反应

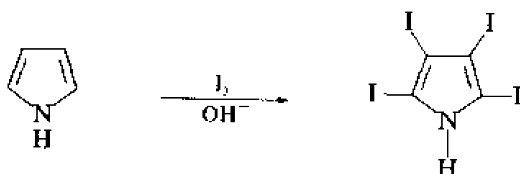
1. 五元杂环化合物

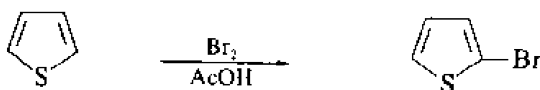
三个五元杂环呋喃、吡咯、噻吩属于多π芳杂环，他们比苯容易发生亲电取代反应。其反应活性顺序是：吡咯>呋喃>噻吩≫苯。

由于强酸会破坏呋喃和吡咯环，他们的硝化和磺化都要在比较温和的条件下进行。

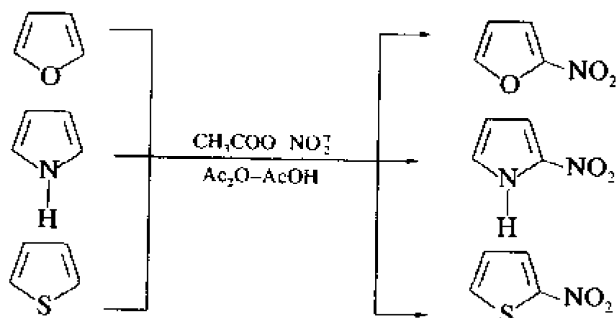
卤化：呋喃与卤素反应几乎是爆炸式地完成，反应需在低温、试剂的浓度很低的条件下才可以顺利进行；呋喃与吡咯在卤化反应中容易生成多卤代物，噻吩则以生成一卤代物为主。



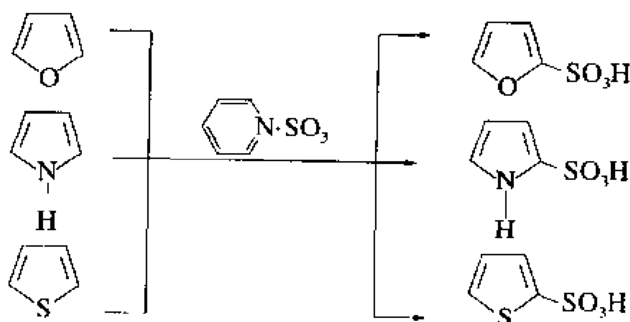




硝化



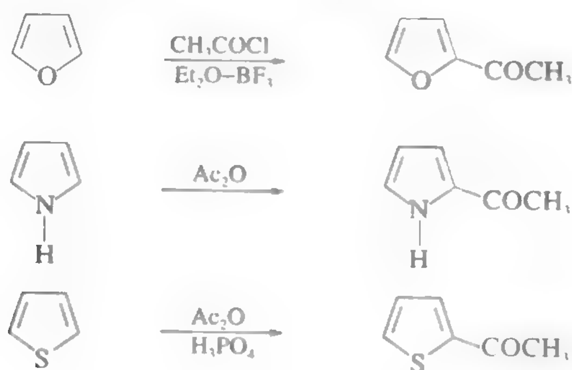
磺化



由于噻吩比较稳定，可以直接用硫酸进行磺化，但产率不如上述试剂所得的高。

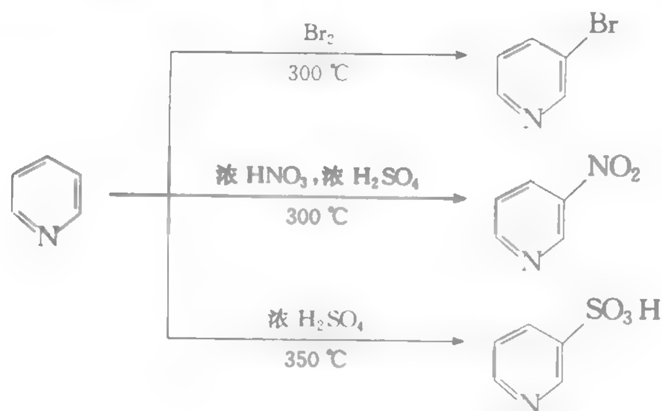


Friedel－Crafts 酰化：五元芳杂环进行 Friedel－Crafts 烷基化与苯的烷基化类似，得到多烷基化产物，不易分离，故烷基化反应无实际意义。但他们进行 Friedel－Crafts 酰基化时，可以得到一元取代的酰基产物。由于五元芳杂环的活性不同，使用的催化剂和反应条件也不同。



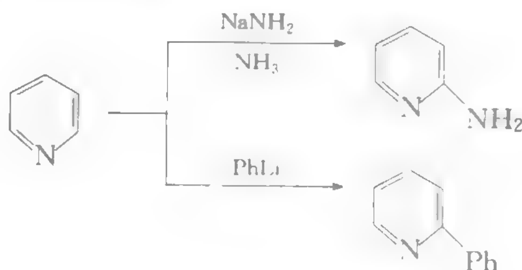
2. 六元杂环化合物

由于吡啶环上氮原子的钝化作用，使其亲电取代反应要比苯困难得多，要求在较强的条件下进行，且产率较低，不发生 Friedel－Crafts 反应，亲电取代反应取代基主要进入 β 位。

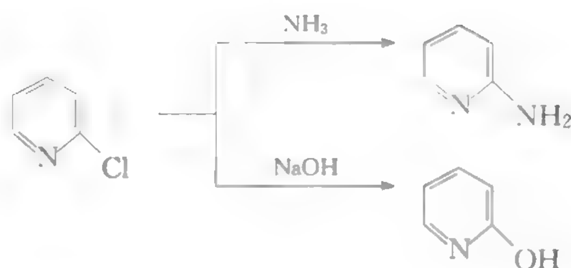


6.1.5 亲核取代反应

吡啶与强碱性亲核试剂（如 $NaNH_2$，RLi 等）作用，生成 α 位取代为主的产物。

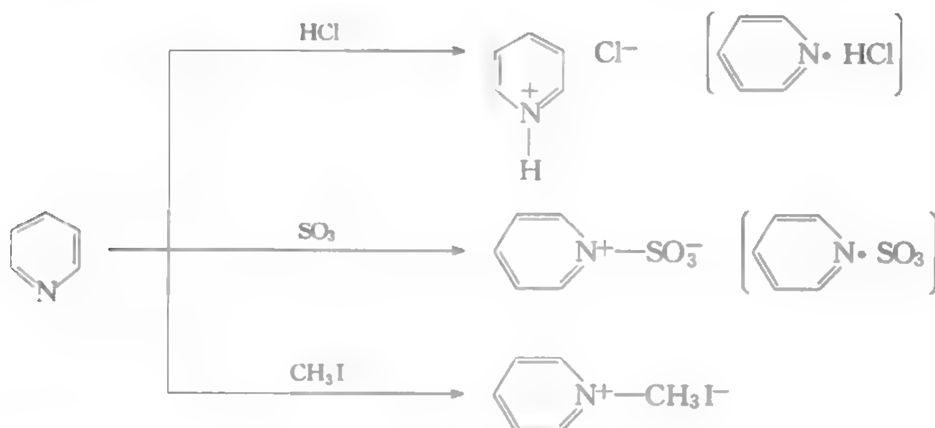


若吡啶的α位或γ位有较好的离去基团(如Cl^-,Br^-,NO_2^-等)时,可与较弱的亲核试剂发生亲核取代反应。



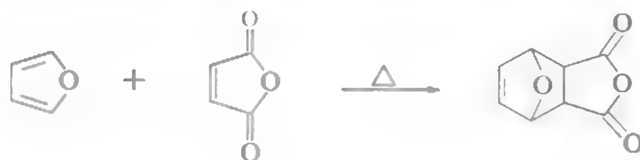
6.1.6 吡啶氮原子上的反应

吡啶具有弱碱性,通过环上氮原子的一未共用电子对,可与质子酸,路易斯酸成盐;具有亲核性,可与卤代烃反应。

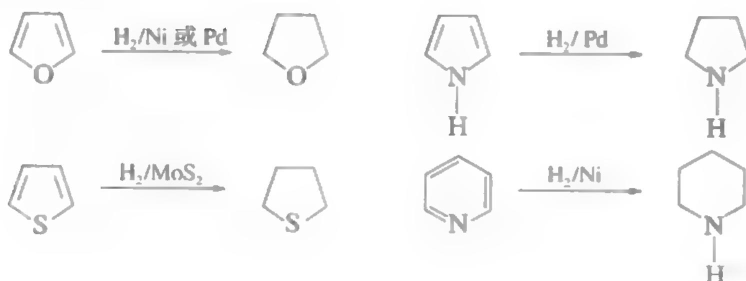


6.1.7 加成反应

呋喃的离域性较小,芳香性较弱,所以呋喃具有明显的共轭二烯性质,可以容易地进行 Diels - Aldel 反应。吡咯只能和极活泼的亲双烯体发生 Diels - Aldel 反应,而噻吩则难以发生 Diels - Aldel 反应。

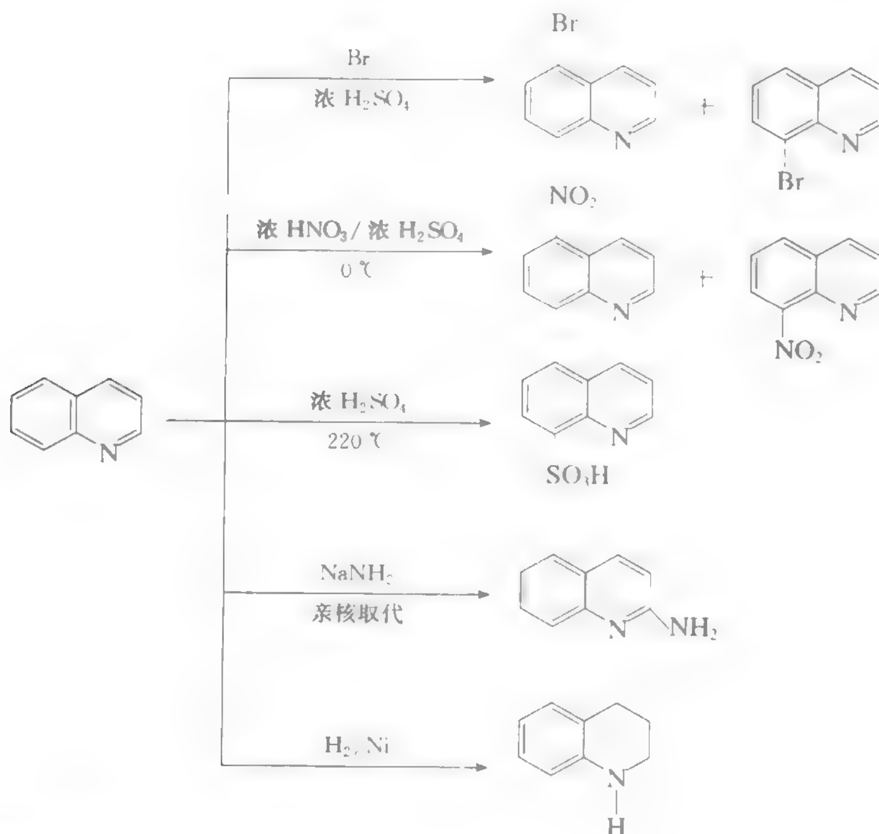


6.1.8 还原反应

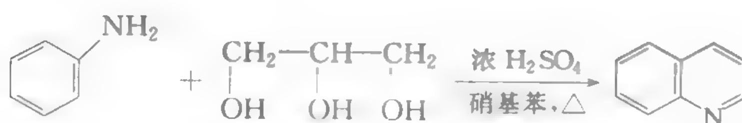


6.1.9 喹啉的性质

喹啉、异喹啉的亲电取代反应发生在苯环上，而亲核取代反应发生在吡啶环上。

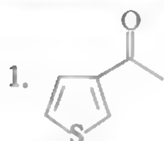


6.1.10 斯克柔普(Skroup)喹啉制法



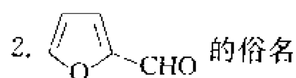
6.2 历年考研试题精选

6.2.1 命名或写出结构式

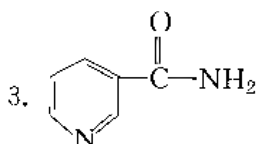
1. 

（浙江工业大学 2004 年试题）

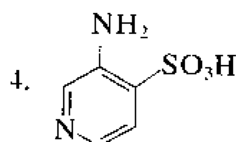
[解答] 3-乙酰基噻吩。

2.  的俗名　　（武汉化工学院 2003 年试题）

［解答］ 糠醛。

3. 　　（湖南大学 2004 年试题）

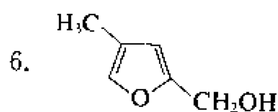
［解答］ 3-吡啶甲酰胺。

4. 　　（大连理工大学 2005 年试题）

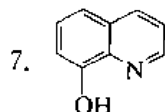
［解答］ 3-氨基-4-吡啶磺酸。

5. 　　（江南大学 2004 年试题）

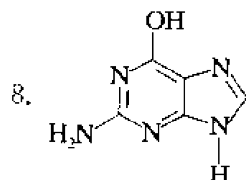
［解答］ 5-溴-2-呋喃甲酸。

6. 　　（华南理工大学 2006 年试题）

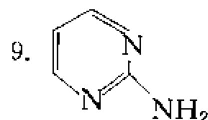
［解答］ 4-甲基-2-呋喃甲醇。

7. 　　（浙江大学 2005 年试题）

［解答］ 8-羟基喹啉。

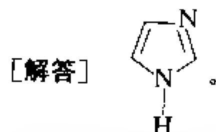
8. 　　（浙江大学 2004 年试题）

［解答］ 2-氨基-6-羟基嘌呤。

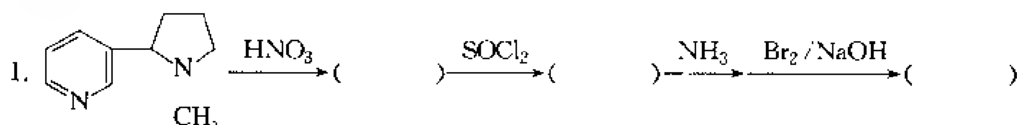
9. 　　（浙江大学 2004 年试题）

［解答］ 2-氨基嘧啶。

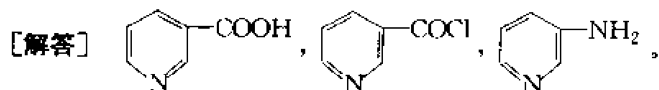
10. 咪唑　　（南京工业大学 2004 年试题）

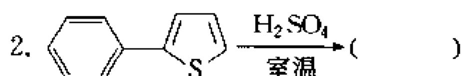
［解答］ 。

6.2.2 完成反应式

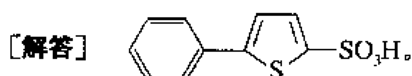
1.


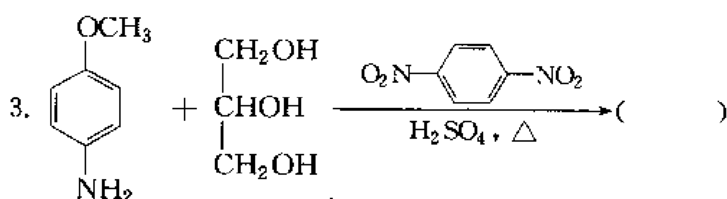
（四川大学 2002 年试题）

[解答]


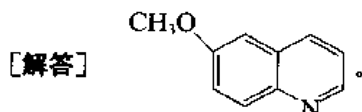
2.


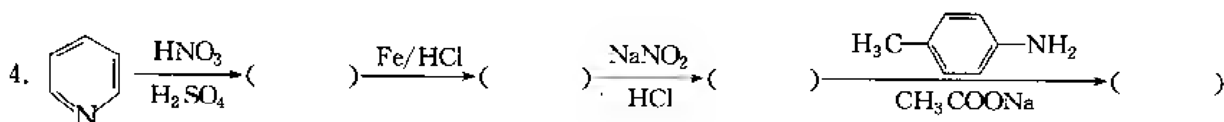
（南开大学 2002 年试题）

[解答]


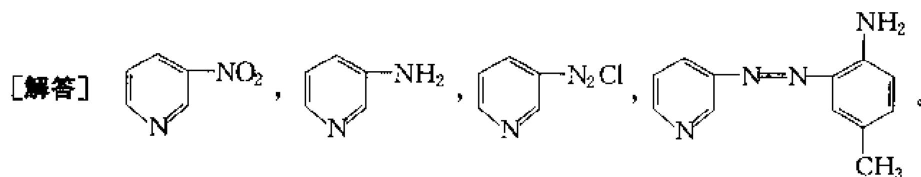
3.


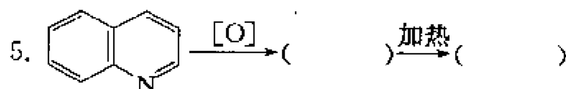
（武汉化工学院 2003 年试题）

[解答]


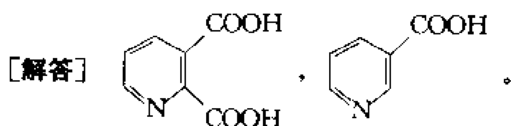
4.


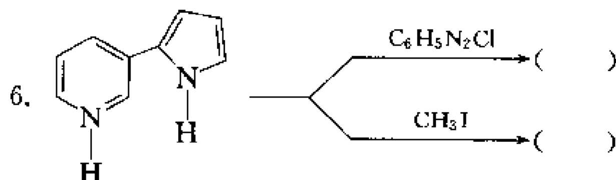
（河北工业大学 2003 年试题）

[解答]


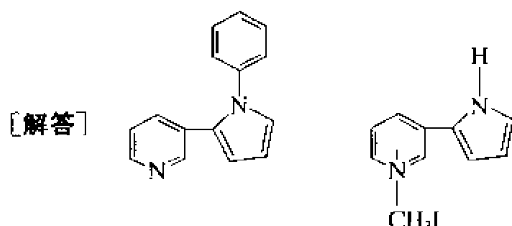
5.


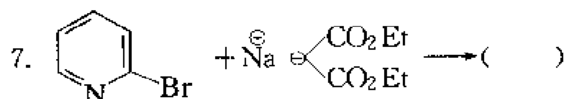
（大连理工大学 2004 年试题）

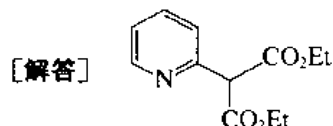
[解答]


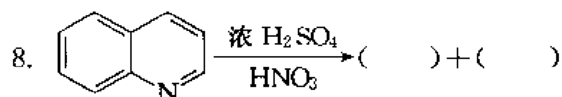
6.


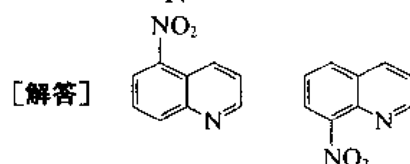
（南京工业大学 2005 年试题）

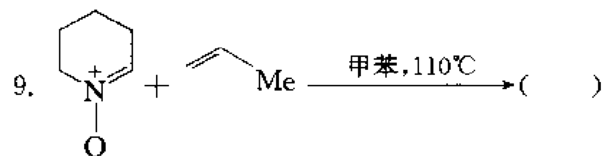
[解答] 

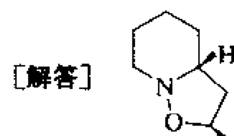
7.  （复旦大学 2006 年试题）

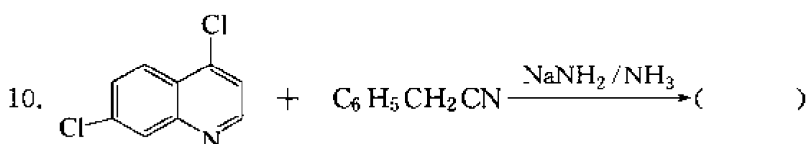
[解答] 

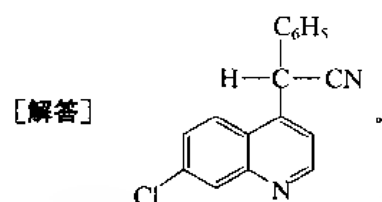
8.  （武汉大学 2006 年试题）

[解答] 

9. 

[解答] 

10.  （复旦大学 2003 年试题）

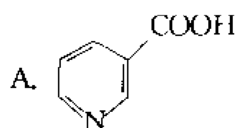
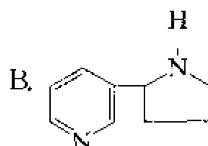
[解答] 。

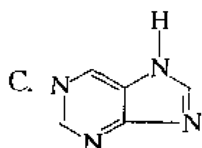
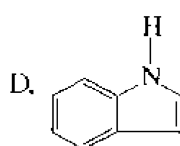
6.2.3 选择题和填空题

1. 下列说法正确的是（ ）。
   A. 环戊二烯负离子具有芳香性　　B. NBS是常用的硫化剂
   C. 吡咯的酸性比醇强，比酚弱，和氨相当　　D. 吡啶容易发生硝化反应

（武汉大学 2006 年试题）

［解答］ A。

2.  $+ Br_2 \xrightarrow{HOAc}$  + HBr 此反应的中间体正离子结构是（　　），它可能有三个共振式参与共振，可表示为：（　　）↔（　　）↔（　　）　　（南京工业大学 2005 年试题）

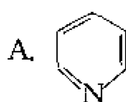
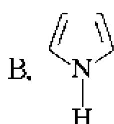
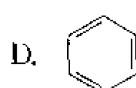
［解答］  

3. 下列化合物中，既能溶于酸又能溶于碱的是（　　）。

A. COOH　　B. H N　　C. H N N N N　　D. H N　　（华中科技大学 2002 年试题）

［解答］ A，C。

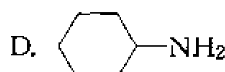
4. 将下列化合物按亲电反应活性从大到小依次排序（　　）。

A.  B.  C.  D. 

（兰州大学 2003 年试题）

［解答］ B>C>D>A

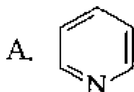
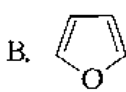
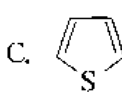
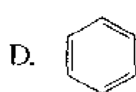
5. 将下列化合物按碱性由大到小排序（　　）。

A.  B.  C.  D. 

（南京大学 2005 年试题）

［解答］ C>D>B>A

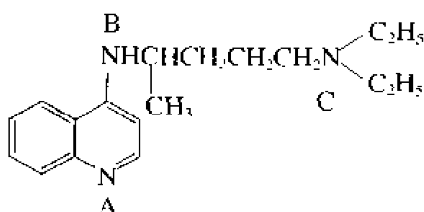
6. 下列化合物发生亲电取代反应活性最大的是（　　）。

A.  B.  C.  D. 

（武汉大学 2005 年试题）

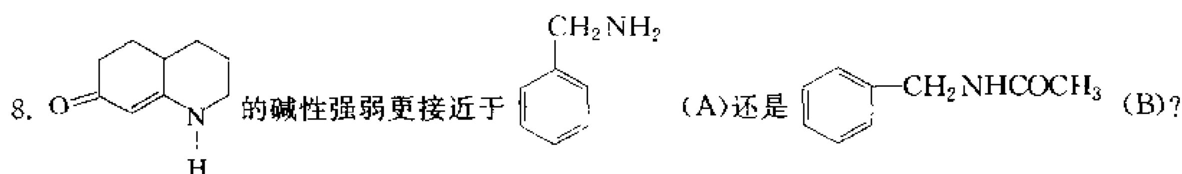
［解答］ B

7. 比较化合物中不同氮原子碱性，最强的是（　　），最弱的是（　　）。



（云南大学 2003 年试题）

［解答］ A，B。

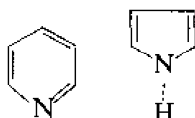
8. 

(中山大学 2001 年试题)

[解答] B。

6.2.4 简答题

1. 指出下列化合物的偶极矩方向。



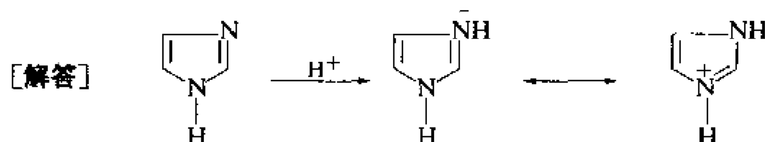
(兰州大学 2001 年试题)

[解答] 吡咯分子中氮原子上的孤对电子已参与形成环上闭合共轭体系，且氮的给电子共轭效应远大于吸电子诱导效应，所以吡咯的偶极矩方向为 (N-H) ↕ 。而吡啶氮原子上的孤对电子未参与环上闭合大 π 键，加上氮原子为电负性原子，所以吡啶的偶极矩方向为 (N) ↕ 。

2. 比较吡啶和吡咯产生芳香性的原因。 (华东理工大学 2002 年试题)

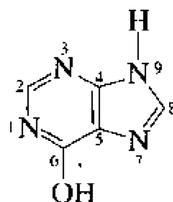
[解答] 吡啶和吡咯分子中的氮原子都是 sp^2 杂化，组成环的所有原子位于同一平面上，彼此以 σ 键相连。在吡啶分子中，环上由 $4n+2(n=1)$ 个 p 电子构成芳香 π 体系，氮原子上还有一对未共用电子处在未参与共轭的 sp^2 杂化轨道上，并不与 π 体系发生作用。而在吡咯分子中，杂原子的未共用电子对在 p 轨道上，6 个 π 电子(碳原子 4 个，氮原子 2 个)组成了 $4n+2(n=1)$ 个 π 电子的离域体系而且具有芳香性。

3. 比较咪唑与吡咯的碱性强弱，并给予合理解释。 (中山大学 2002 年试题)

[解答] 

咪唑的共轭酸因共振而稳定，有两个能量相同的极限式，正电荷主要分布在两个氮上，但吡咯没有这种情况，所以咪唑的碱性比吡咯的强。

4. 判断在 6-羟基嘌呤的环氮原子中，哪一个氮原子的碱性最弱？



(中山大学 2005 年试题)

[解答] 9 位氮原子碱性最强，它参与芳香性电子共轭，电子云密度最低。

6.2.5 分离与鉴别题

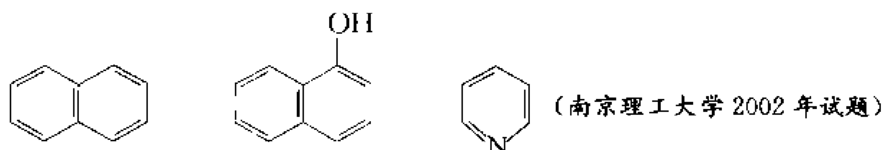
1. 如何除去苯中含有的少量噻吩？ （青岛科技大学 2002 年试题）

[解答] 向混合物中加入少量的浓硫酸，振摇，生成的 2-噻吩磺酸溶于下层的硫酸中得以分离。

2. 怎么除去混杂在甲苯中的少量吡啶？ （华东理工大学 2003 年试题）

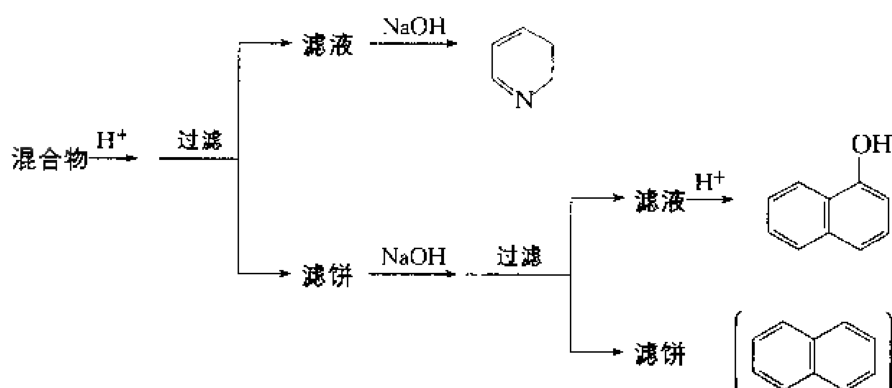
[解答] 吡啶易溶于水。向混合物中加入水，振摇，吡啶即溶于下层的水中得以分离。

3. 用化学方法分离下列化合物。

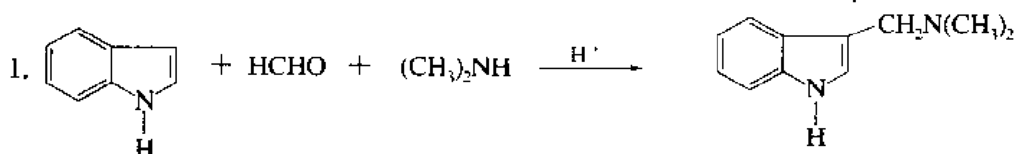


（南京理工大学 2002 年试题）

[解答]

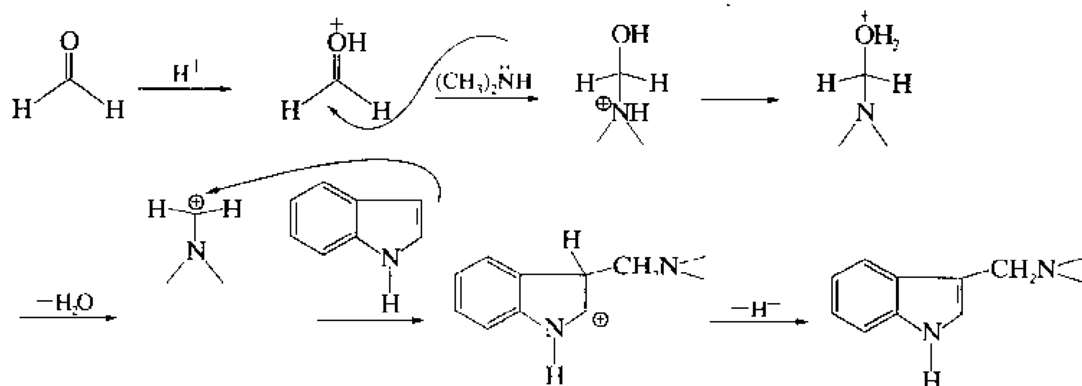


6.2.6 机理题

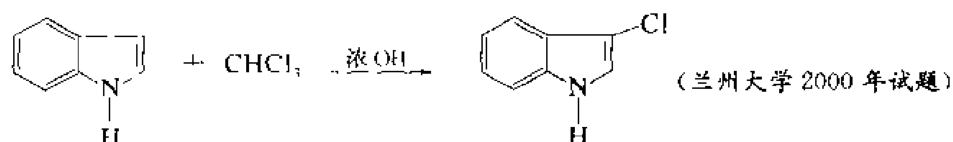


（复旦大学 1999 年试题）

[解答]

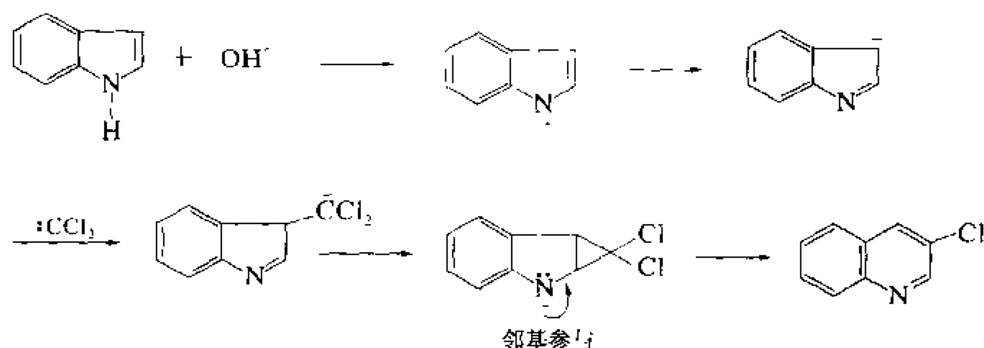


2. 解释下列反应机理。



（兰州大学 2000 年试题）

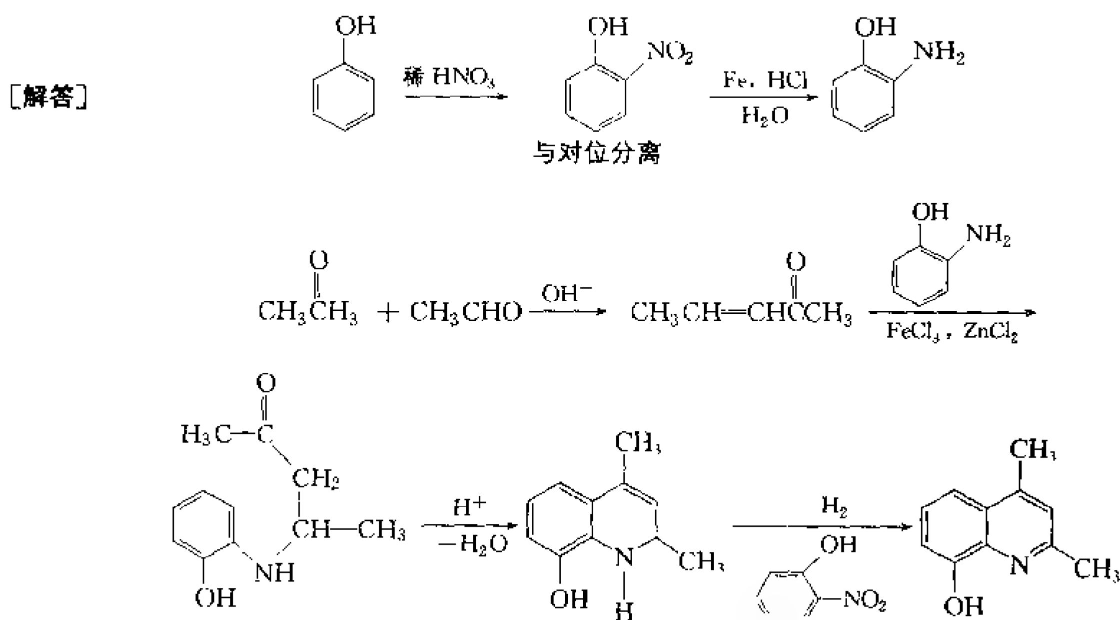
［解答］ $CHCl_3 + OH^- \longrightarrow \bar{C}Cl_3 \xrightarrow{-Cl^-} :CCl_2$



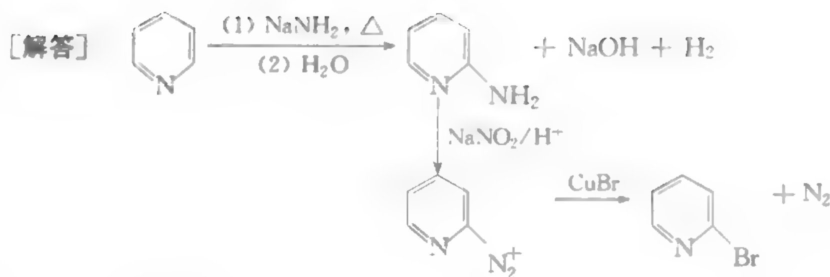
6.2.7 合成题

1. 由苯酚和不超过 3 个碳的原料和必要试剂合成 。（南京大学 2002 年试题）

［解答］



2. 合成路线，（复旦大学 2004 年试题）

[解答] 

6.2.8 结构推断题

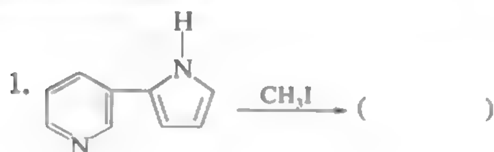
某含氧杂环化合物 A，与强酸水溶液加热得到 B($C_6H_{10}O_2$)，B 与苯肼呈正反应，而与 Tollens，Fechling 试剂呈负反应。B 的 IR 谱在 1 715 cm^{-1} 有强吸收，其 ^1H NMR 谱在 $\delta=2.6$ 及 $\delta=2.8$ 有两个单峰，其面积比为 2∶3，推导 A 和 B 的结构式。

[解答] A 的结构式为 H_3C–(O)–CH_3。它与强酸水溶液加热得到 B 为 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ ($C_6H_{10}O_2$)，B 有两个酮羰基，因此能与苯肼发生反应，而不与 Tollens、Fechling 试剂反应。B 的 IR 谱在 1 715 cm^{-1} 有强吸收为羰基的伸缩振动，^1H NMR 谱在 $\delta=2.6$ 及 $\delta=2.8$ 为两个—CH_3。

6.3 本章重点与难点回顾

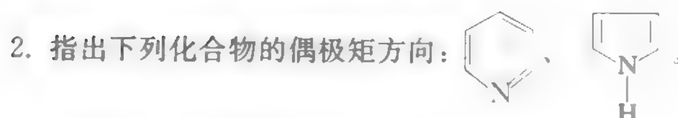
芳杂环化合物的结构特征、芳香性、亲电取代反应的活性及所用试剂的选择性等是本章的重点和难点。将芳杂环化合物的结构特征和苯系芳烃比较，对其芳香性、亲电取代反应的活性等的理解大有帮助。

6.3.1 芳杂环化合物的结构特征

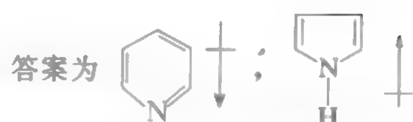
1. 

（南京工业大学 2004 年试题）

答案为（吡啶 N 上甲基化的 N-甲基吡啶鎓碘化物，CH_3I^-）。因为吡咯 N 上的孤对电子参与芳香共轭，难以和碘甲烷再配位。

2. 指出下列化合物的偶极矩方向：

（青岛大学 2001 年试题）

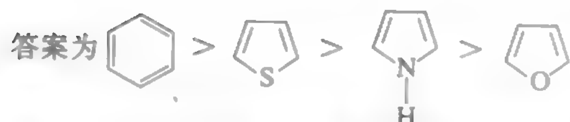
答案为 

吡啶 N 上的一对未共用电子处在未参与共轭的 sp^2 杂化轨道上，且由于氮的电负性大于碳的，故偶极矩的方向指向氮原子。而吡咯 N 上的一对电子参与环共轭，且氮的给电子共轭效应大于吸电子诱导效应，所以偶极矩的方向与吡啶的相反。

6.3.2 芳香性

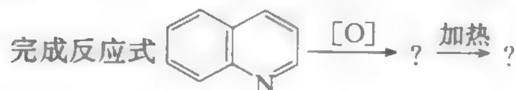
比较芳香性大小。（吉林大学 2005 年试题）

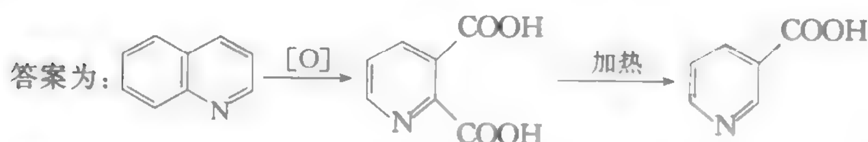


答案为 

由于五元杂环分子中，5 个原子共用 6 个 π 电子，而苯则是 6 个碳原子共用 6 个 π 电子，所以五元杂环化合物的 π 电子分布不均匀，它们的芳香性比苯的差，但是它们的亲电取代反应活性比苯的强，由于电负性 O>N>S，提供电子对构成芳香性的芳环的能力与此电负性的关系相反，因此，芳香性大小为：呋喃<吡咯<噻吩。

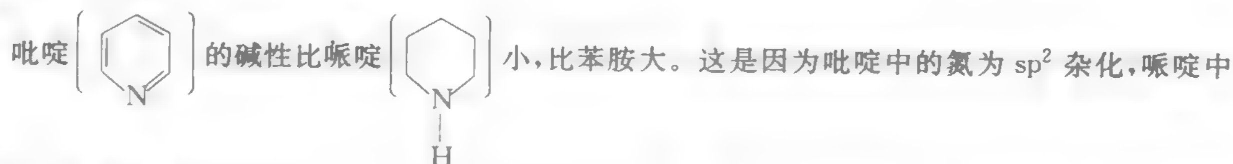
6.3.3 氧化反应

完成反应式 （大连理工大学 2004 年试题）

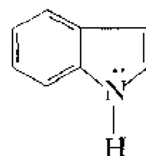
答案为：

喹啉分子中吡啶环的电子云密度比苯环低，而氧化反应是失去电子的反应，所以发生氧化反应生成吡啶-2，3-二甲酸；在吡啶 2，3-二甲酸脱羧时涉及碳-碳键的异裂，吡啶环持有负电荷，负电荷处在 α 位能被电负性大的氮所分散，负电荷处在 β 位时则不能被有效分散，因此脱羧在 α 位。

6.3.4 碱性



吡啶的碱性比哌啶小，比苯胺大。这是因为吡啶中的氮为 sp^2 杂化，哌啶中的氮为 sp^3 杂化，碱性顺序为 $sp^3>sp^2$，与烷烃中的碳类似。苯胺中的氮接近于 sp^2 杂化，由于氮原子上未共用电子对可与苯环共轭，电子分散在苯环上，碱性减弱。吲哚（indole structure）中含有氮，但它

不显碱性。这是因为吲哚中氮原子上的未共用电子对与环共轭， 形成一个 10 电子的芳香体系，故无碱性。

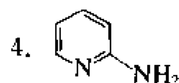
6.4 习　　题

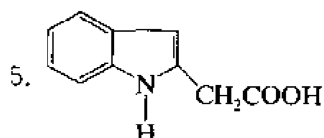
6.4.1 命名或写出结构式

1.  （南京理工大学 2002 年试题）

2.  （四川大学 2002 年试题）

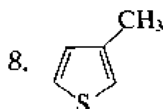
3. α-呋喃甲酸 （华南理工大学 2005 年试题）

4.  （华南理工大学 2005 年试题）

5.  （上海交通大学 2003 年试题）

6.  （华中科技大学 2002 年试题）

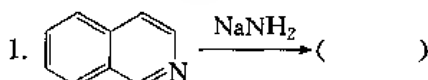
7. 2-氯喹啉 （石油大学(华北)2002 年试题）

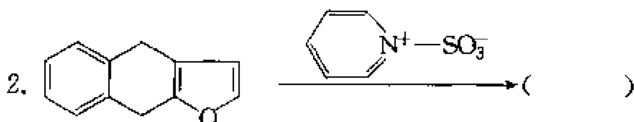
8.  （南开大学 2005 年试题）

9. 4-吡啶甲酰胺 （华东理工大学 2002 年试题）

10. 腺嘌呤 （浙江大学 2002 年试题）

6.4.2 完成反应式

1.  （南开大学 2003 年试题）

2.  （南开大学 2003 年试题）

3.  （武汉化工学院 2003 年试题）

4. 吡啶 $\xrightarrow[CHCl_3]{SO_3}$ (　　) （浙江大学 2004 年试题）

5. 呋喃-2-CHO $\xrightarrow{Cl_2}$ (　　) $\xrightarrow[EtOH]{浓 NaOH}$ (　　) + (　　) （武汉大学 2005 年试题）

6. 吡咯(N-H) $\xrightarrow{KNH_2}$ (　　) $\xrightarrow[(2)\ H^+/H_2O]{(1)\ CO_2,\ H_2O}$ （武汉大学 2005 年试题）

7. H_3C-噻吩-CO_2CH_3 $\xrightarrow[ZnCl_2]{HCHO,HCl}$ (　　) （中国科技大学 2002 年试题）

8. 2-吡啶-$CH=CH_2$ $\xrightarrow[EtONa]{CH_2(COOEt)_2}$ (　　) （武汉大学 2005 年试题）

9. 3-甲基吲哚（CH_3，N-H） $\xrightarrow[HOAc]{Br_2}$ (　　) （浙江大学 2002 年试题）

6.4.3 选择题和填空题

1. 吡啶硝化时，硝基主要进入(　　)。

A. α 位　　B. β 位　　C. γ 位　　D. 氮原子上

（华南理工大学 2005 年试题）

2. 下列化合物进行亲电取代反应的次序是(　　)。

A. 吡咯(N-H)　　B. 吡啶　　C. 嘧啶　　D. 苯

A. A>B>C>D　　B. A>D>B>C　　C. A>C>B>D　　D. A>D>C>B

（浙江大学 2002 年试题）

3. N 氧化吡啶发生硝化反应时，硝基主要进入(　　)。

A. α 位　　B. β 位　　C. α,β 位　　D. γ 位

（吉林大学 2005 年试题）

4. 喹啉经 $KMnO_4$ 氧化时产物为(　　)。

A. 2,3-吡啶二甲酸　　B. 3,4-吡啶二甲酸　　C. 1,2-苯二甲酸　　D. 苯甲酸

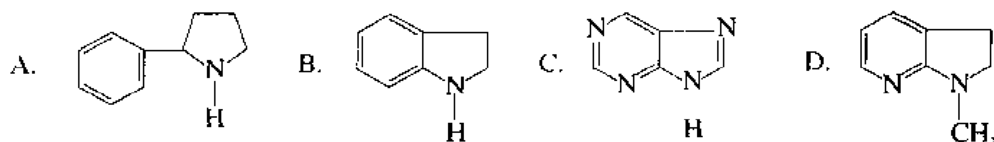
（兰州大学 2005 年试题）

5. 比较碱性大小(　　)。

A. 嘧啶　　B. 吡咯(N-H)　　C. 咪唑(N-H)

（南京大学 2002 年试题）

6. 下列化合物中(　　)既可溶于酸又可溶于碱。



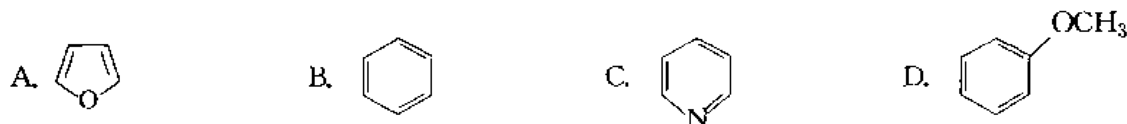
（大连理工大学2003年试题）

7. 比较芳香性大小（由大到小排列）（　　）。



（青岛科技大学2002年试题）

8. 比较下列化合物发生硝化反应速率最快的是（　　），最慢的是（　　）。



（云南大学2003年试题）

9. 下列化合物中芳香性最好的是（　　）。

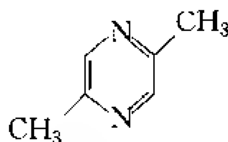


（华中科技大学2003年试题）

10. 比较下列化合物的碱性强弱顺序（　　）。
吡啶，喹啉，甲胺，吡咯，苯胺　　（中国科技大学2002年试题）

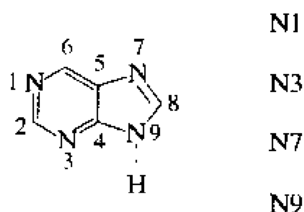
6.4.4 简答题

1. 判断下列化合物是否有芳香性。



（青岛大学2001年试题）

2. 指出嘌呤分子中每个氮原子的类型（吡啶型或吡咯型）。



N1

N3

N7

N9

（上海大学2004年试题）

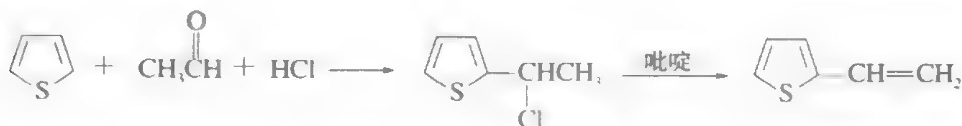
3. 解释吡啶和吡咯中N原子的杂化状态的不同。　　（华东理工大学2003年试题）
4. 为什么六氢吡啶的碱性大于吡啶？　　（四川大学2001年）

6.4.5 鉴别与分离题

1. 用简单的化学方法鉴别下列化合物：(1) 吡啶与α-甲基吡啶；(2) 呋喃与吡咯。
2. 用适当的化学方法除去吡啶中混有的少量六氢吡啶。
3. 用化学方法分离β-萘酚、β-萘甲氰和喹啉。

6.4.6 机理题

1.



2. 吡咯跟乙基溴化镁反应，接着用碘甲烷处理，给出2-和3-甲基吡咯的混合物，写出可能的反应机理。

6.4.7 合成题

以 $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$ 和 CH_3COCl 为原料(无机试剂任选)合成1-甲基异喹啉。

(华中科技大学2003年试题)

6.4.8 推测结构

吡啶甲酸的三个异构体的熔点为：(A) 137 ℃，(B) 234 ℃～237 ℃，(C) 317 ℃。喹啉氧化时得到二元酸(D) $C_7H_5O_4N$。(D)加热生成(B)，异喹啉氧化时生成二元酸(E) $C_7H_5O_4N$。(E)加热时生成(B)和(C)。推测(A)，(B)，(C)的结构。

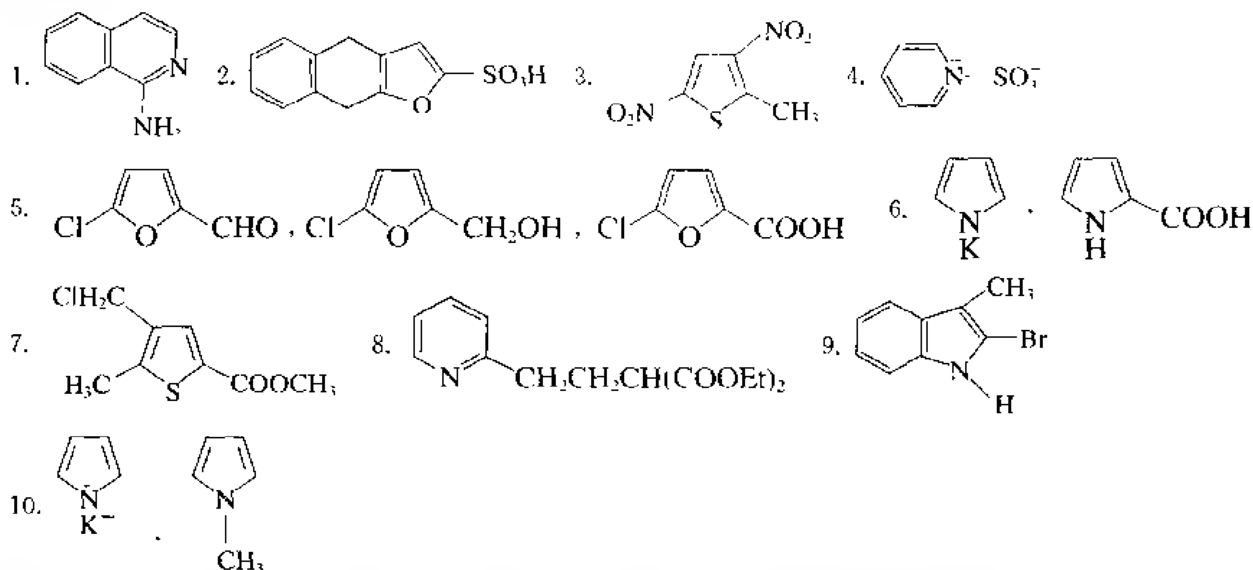
6.5 习题参考答案

6.5.1 命名或写出结构式

1. 5-硝基-2-呋喃甲酸　2. 2，5-二甲基噻吩　3. COOH　4. 2-氨基吡啶　5. 2-吲哚乙酸

6. 2-噻吩磺酸　7. N Cl　8. 3-甲基噻吩　9. CONH₂ N　10. NH₂ N N N N H

6.5.2 完成反应式



6.5.3 选择题和填空题

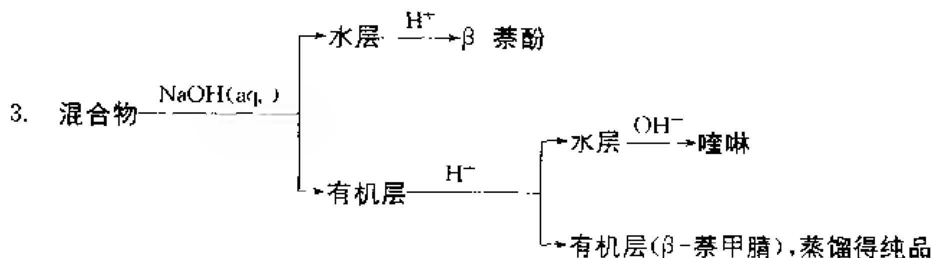
1. B 2. B 3. D 4. A 5. A>C>B 6. C 7. A>D>C>B 8. A,C 9. A
10. 甲胺>吡啶>喹啉>苯胺>吡咯

6.5.4 简答题

1. 有芳香性。
2. N1,N3,N7 为吡啶型,N9 为吡咯型。
3. 吡啶氮上的孤对电子处于 sp^2 杂化轨道,而吡咯氮上的孤对电子处于 p 轨道。
4. 吡啶氮上的孤对电子处于 sp^2 杂化轨道,而六氢吡啶氮上的孤对电子处于 sp^3 杂化轨道。s 成分多轨道越接近球形,电子越靠近核,所以吡啶的氮较六氢吡啶的氮难结合质子。

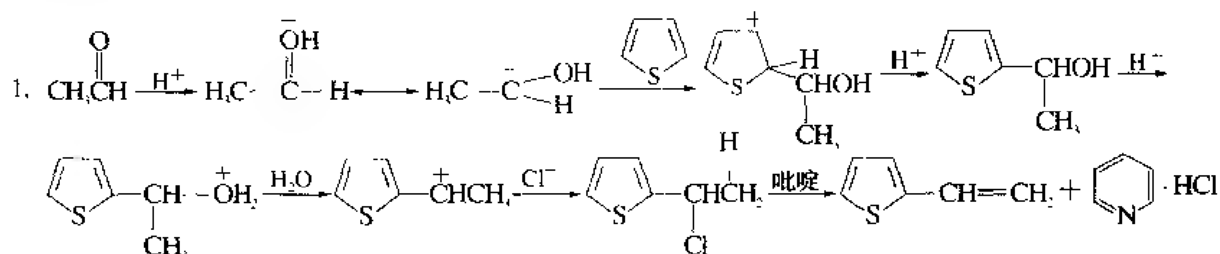
6.5.5 鉴别与分离题

1. (1) 用 $KMnO_4$ 溶液鉴别,能使 $KMnO_4$ 溶液褪色的为 α-甲基吡啶。
   (2) 松片反应,吡咯显红色,而呋喃显绿色。
2. 加入对甲苯磺酰氯,六氢吡啶与之作用生成对甲苯磺酰胺固体,而吡啶不与之作用,滤出固体后分馏即可。

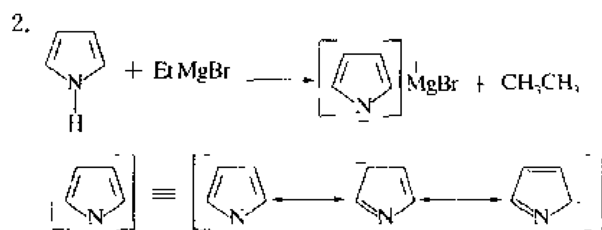


6.5.6 机理题

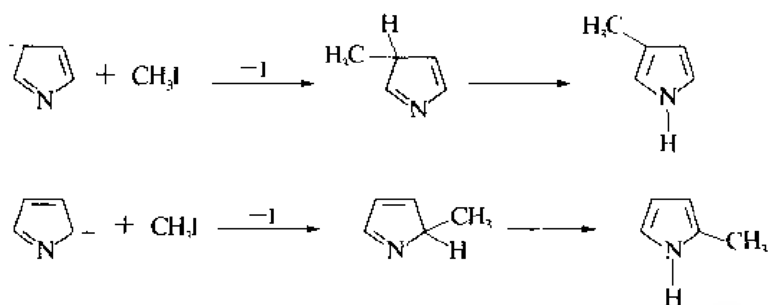
1.



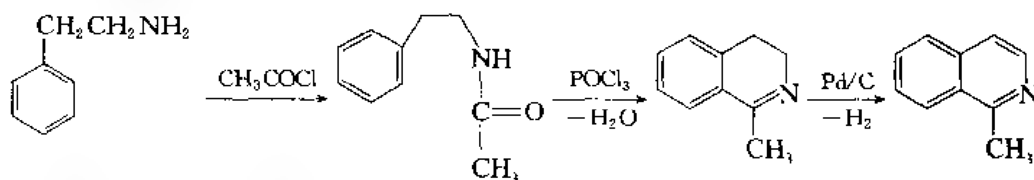
2.



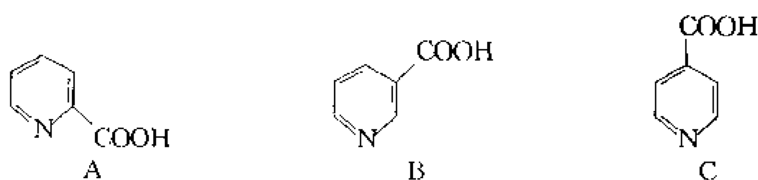
碳的亲核性更强，因此，



6.5.7 合成题



6.5.8 结构推断题



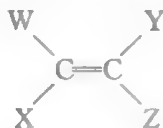
7 立体化学

7.1 基本内容概述

7.1.1 顺反异构

1. 双键的顺反异构

当双键的两个碳原子上各连有两个不同原子时形成的异构体，

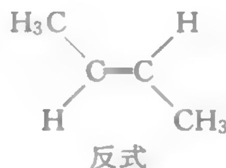


旧时称“顺”、“反”，目前对两个碳上有相同取代基时仍在应用。

如 2-丁烯有下列两种异构体：



顺式



反式

2. Z/E 命名法

Z/E 命名法：按 Cahn-Ingold-Prelog(CIP) system 排列出的顺序，在前后的两个取代基在一边时为“Z”，不在一边时为“E”。

Cahn-Ingold-Prelog(CIP)规则：

(1) 将取代基的原子按其原子序数大小排列，原子序数大的(即优先的)排在前面，小的排在后面。

(2) 如果直接连接的第一个原子的原子序数相同，可再比较其次相连的原子序数，以此类推。

(3) 当取代基为不饱和基团时，C═A 与 C(—A)(—A) 相当，C≡A 与 C(—A)(—A)(—A) 相当。

7.1.2 手性和对映体

手是不能与自身镜像相叠合的，因此一个物体若与自身镜像不能叠合，就叫做具有手性。一个分子是否能与其镜像叠合，与分子的对称性有关。

(1) 对称轴(旋转轴)：设想分子中有一条直线，当分子以此直线为轴旋转 $360°/n$ 后(n= 正整数)，得到的分子与原来的相同，这条直线就是 n 重对称轴。

(2) 对称面(镜面):设想分子中有一平面,它可以把分子分成互为镜像的两半,这个平面就是对称面。

(3) 对称中心:设想分子中有一个点,从分子中任何一个原子出发,向这个点作一直线。再从这个点将直线延长出去,则在与该点前一线段等距离处可以遇到一个同样的原子。这个点就是对称中心。

(4) 交替对称轴(旋转反映轴):设想分子中有一条直线,当分子以此直线为轴旋转 $360°/n$ 后,再用一个与此直线垂直的平面进行反映(即以此平面为镜面作出镜像),如果得到的镜像与原来的分子完全相同,这条直线是交替对称轴。

凡具有对称面、对称中心或交替对称轴的分子,都能与其镜像叠合,都是非手性分子。而既没有对称面,又没有对称中心,也没有 4 重交替对称轴的分子,都不能与其镜像叠合,都是手性分子。

对映体是互为镜像的立体异构体,它们的物理性质几乎相同,只有对偏振光的作用不同。对映异构体与手性化合物作用速度不同,与非手性化合物作用速度完全相同。

7.1.3 旋光性和比旋光度

1. 旋光性

能旋转偏振光的振动方向的性质叫做旋光性。具有旋光性的物质叫做旋光性物质或光活性物质。

2. 比旋光度

比旋光度和旋光度的关系为:

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{L \cdot c}$$

式中:$[\alpha]$为比旋光度(度);t 为测定时的温度(℃);D 为旋光仪使用光源的波长;α 为实验观察到的旋光度(度);c 为溶液质量密度(g/ml);L 为盛液管的长度(dm)。

如果测定的物质是液体,则可用下式求得比旋光度:

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{L \cdot d}$$

式中,d 为测定液体的密度,单位是 g/cm^3。

3. 旋光纯度(Optical Purity)和对映体过剩值(*ee*)

由单一的对映体组成的旋光性样品称为“旋光纯”。如果样品中含有杂质,旋光纯度降低。

$$旋光纯度 = \frac{样品实测的比旋光度}{纯对映体的比旋光度} \times 100\%$$

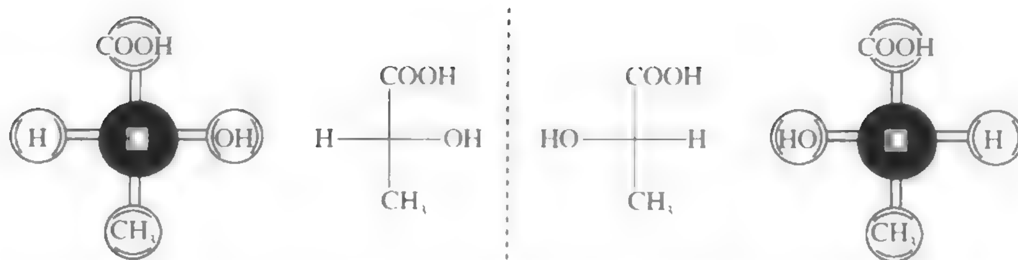
旋光纯度有时也用对映体过剩率(*ee* 值)表示。所谓 *ee* 值是指一个对映体超过另一个对映体的百分数,一般情况下旋光纯度和 *ee* 值是相等的。

$$ee\% = \frac{[R]-[S]}{[R]+[S]} \times 100\% \text{ 或 } ee = [R]\% - [S]\%$$

7.1.4 构型的表示法、构型的确定和构型的标记

1. 菲舍尔投影式

在菲舍尔投影式中,两个竖立的键代表模型中向纸面背后伸去的键,两个横在两边的键则表示模型中向纸面前方伸出的键,而模型中的手性碳原子正好在纸面上。



有时为了更直观一些，也常采用另一种表示法，即将手性碳原子表示在纸面上，用实线表示在纸面上的键，用虚线表示伸向纸后方的键，用楔形实线表示伸向纸前方的键。



2. 构型的标记

(1) 相对构型——D-L标记法

D-L标记法是以甘油醛的构型作为对照标准来进行标记的。这里"D"和"L"只表示构型，不表示旋光方向。命名时，若既要表示构型又要表示旋光方向，则旋光方向用"+"或"−"表示，而不用"*d*"或"*l*"。如：



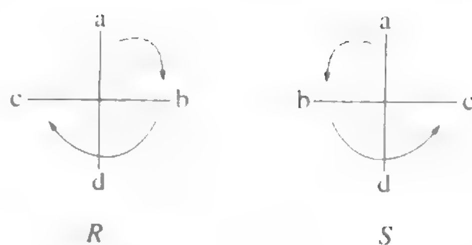
D,L构型和旋光方向二者之间并没有直接的对应关系，如D-(+)-甘油醛和D-(−)苏阿糖两者构型相同，但旋光方向相反。

(2) 绝对构型——*R*-*S*标记法

R-*S*标记法是根据手性碳原子所连4个基团在空间的排列来标记的。其方法是：先把手性碳原子所连的4个基团设为a、b、c、d，若a、b、c、d 4个基团的顺序是a最先，b其次，c再次，d最后。将该手性碳原子在空间作如下安排：把排在最后的基团d置于离观察者最远的位置，然后按先后次序观察其他3个基团。即从排在最先的a开始，经过b，再到c轮转着看。如果轮转的方向是顺时针的，则将该手性碳原子的构型标记为"*R*"；如果是反时针的，则标记为"*S*"。



R-*S*标记法也可直接应用于菲舍尔投影式。先将次序排在最后的基团d放在一个竖立的(即指向后方的)键上，然后依次轮看a、b、c。如果是顺时针方向轮转的，该投影式所表示的构型即为*R*型，如果是反时针方向轮转的，即为*S*型。



基团次序为 a > b > c > d

(3) 赤式(erythro)和苏式(threo)

赤式表示在 Fischer 投影式或重叠式构型中两个不同手性碳上相同或相似的基团处于碳链的一侧,而处于异侧的则为苏式。如:



7.1.5 含有一个手性碳原子的化合物

手性碳原子就是和 4 个不相同的原子或基团相连接的碳原子,也叫不对称碳原子,用 C* 表示。只含有 1 个手性碳原子的化合物是有旋光性的。

7.1.6 分子中含有多个手性碳原子的化合物

分子中含有多个手性碳原子的化合物,命名时可用 $R-S$ 标记法将每个手性碳原子的构型一一标出。

一般地,含有 n 个手性碳原子的化合物,最多可以有 2^n 种立体异构体。但有些分子异构体的数目小于这个最大可能数。

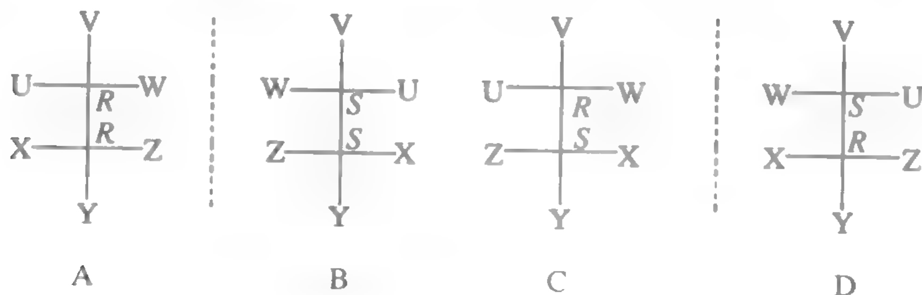
对映体的等量混合物叫做外消旋体,外消旋体没有旋光性。

含有手性碳原子,但却不是手性分子,因而没有旋光性的化合物叫做内消旋体。

内消旋体和外消旋体都没有旋光性,但它们的本质不同。前者是一个单纯的非手性分子,而后者是两种互为对映体的手性分子的等量混合物。所以外消旋体可以用特殊方法拆分成两个组分,而内消旋体是不可分的。

在立体化学中,含有多个手性碳原子的立体异构中,只有一个手性碳原子的构型不相同,其余的构型都相同的非对映体,又叫做差向异构体。

如,具有两个手性中心的化合物:



A 和 B(C 和 D)为对映异构体,A 和 C 或者 D(B 和 C 或者 D)为非对映异构体。

7.1.7 外消旋体的拆分

将外消旋体分离成旋光体的过程通常叫做"拆分"。拆分的方法一般有以下几种：机械拆分法、微生物拆分法、选择吸附拆分法、诱导结晶拆分法和化学拆分法。

7.1.8 手性合成

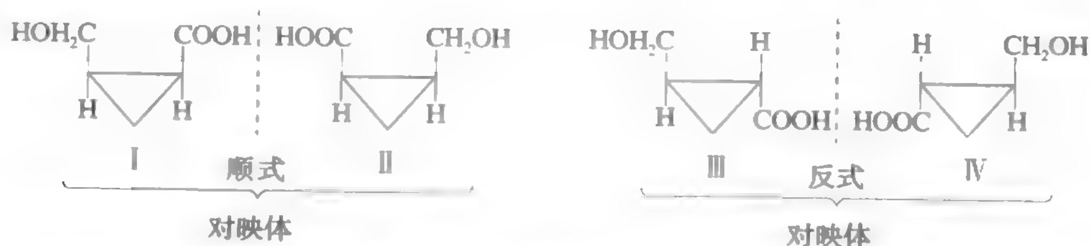
不经过拆分直接合成出具有旋光性物质的方法,叫做手性合成或不对称合成。

不对称合成的方法很多,除可利用各种手性化学试剂外,也可利用某些微生物或酶的高度选择性来进行不对称合成。

如果整个反应过程中没有手性分子参加,例如,只是在某些物理因素的影响下进行手性合成,叫做绝对手性合成。

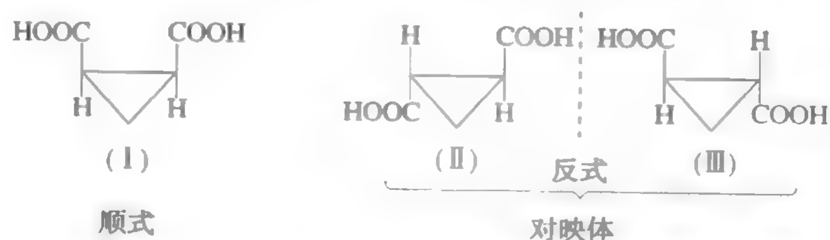
7.1.9 环状化合物的立体异构

环状化合物的立体化学与其相应的开链化合物类似,环烷烃只要在环上有两个碳原子各连有一个取代基,就有顺反异构现象。如环上有手性碳原子,则还有对映异构现象。例如 2-羟甲基环丙烷-1-羟酸有下列四种立体异构体。

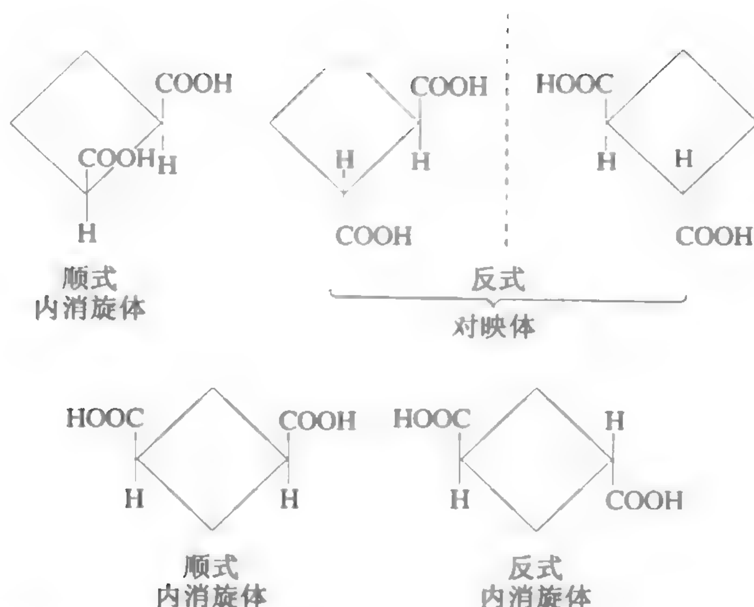


(Ⅰ)和(Ⅱ)是顺式异构体,它们是一对对映体,(Ⅲ)和(Ⅳ)是反式异构体,它们是又一对对映体。顺式和反式是非对映体。

将 2-羟甲基环丙烷-1-羧酸氧化成环丙烷二羧酸后,分子中的两个手性碳原子所连基团都是相同的了。立体异构体中有一个内消旋体。于是,立体异构体就只有三个了。(Ⅰ)是顺式,(Ⅱ)和(Ⅲ)是反式。(Ⅰ)虽有两个手性碳原子,但分子中有一个对称面,故是非手性分子,它是一个内消旋体。(Ⅱ)和(Ⅲ)是一对对映体,(Ⅰ)和(Ⅱ)或(Ⅲ)是非对映体。



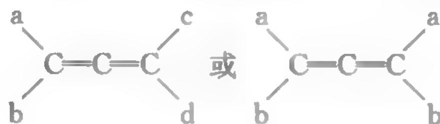
二元取代环丁烷的立体异构体的数目与取代基的位置有关。例如环丁烷-1,2-二羧酸像环丙烷二羧酸一样,有一个顺式的内消旋体和一对反式的对映体。但是环丁烷-1,3-二羧酸只有顺式和反式两种立体异构体。它们是非对映体,并且都是内消旋体。



7.1.10 不含手性碳原子的旋光物质

1. 丙二烯型化合物

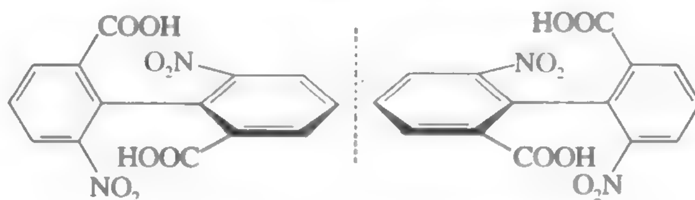
丙二烯分子中两个双键的 π 键所在平面是相互垂直的，两端碳原子所连的四个取代基也是处在相互垂直的平面上，当两端碳原子连有不同的取代基时，如：



整个分子没有对称面和对称中心，所以这类分子有手性。如果在任何一端或两端碳原子上连有相同取代基，则这样的化合物都具有对称面，都不具有手性。

2. 单键旋转受阻的取代联苯型化合物

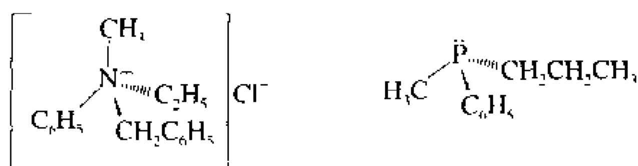
在联苯分子中，两个苯环可以围绕中间单键旋转，但如果当苯环邻位上连接两个较大的不同基团时，分子旋转受阻，整个分子就没有对称面和对称中心，就会有手性。



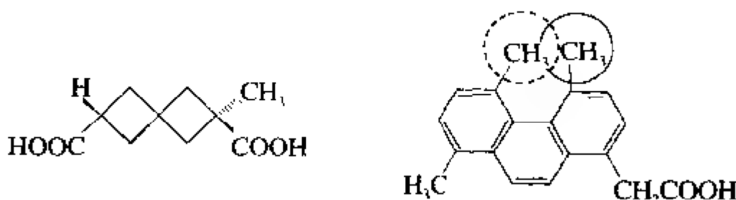
2,2′-二羧基-6,6′-二硝基联苯的对映异构

3. 含有其他手性中心的化合物

手性中心不一定都是碳原子，其他原子如 N、P、S、Si、As 等也可以成为手性中心，它们的共价键化合物也是四面体结构，当这些原子所连接的基团不相同时，分子没有对称面和对称中心，因此也具有旋光性。

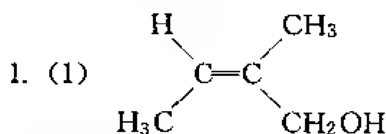
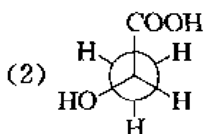


除上述三类化合物外，还有许多类型的化合物，下列结构的螺环化合物，以及分子扭曲类型的化合物，它们结构的共同点是分子不具有对称面和对称中心，也有对映异构体的存在。例如：



7.2 历年考研试题精选

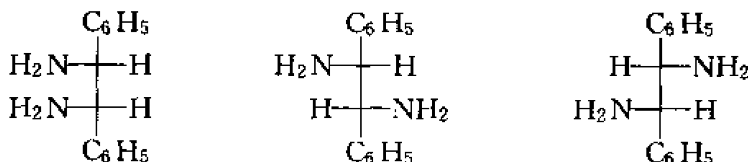
7.2.1 命名和写结构式

1. (1)  (2)  （浙江大学 2004 年试题）

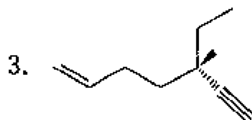
［解答］ (1) (*Z*)-2-甲基-2-丁烯-1-醇。基团大小为：$CH_2OH > CH_3$，$CH_3 > H$。

(2) (*S*)-2-羟基-丙酸。选择包含羧基在内的最长碳链为主链，写出该化合物的名称，然后判断其立体构型。

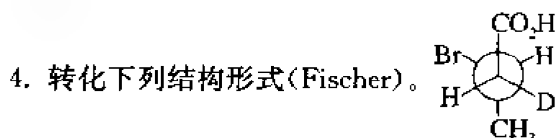
2. 用 Fischer 投影式写出 1,2-二苯基-1,2-乙二胺所有的立体异构体。 （复旦大学 2006 年试题）



［解答］ (1*R*, 2*S*)，(1*R*, 2*R*)-，(1*S*, 2*S*)-。首先按照所给的命名写出该化合物的结构，然后根据所有可能的构型进行调整。

3.  （大连理工大学 2005 年试题）

［解答］ (5*S*)-5 甲基-5-乙基-1-庚烯-6-炔。


4. 转化下列结构形式(Fischer)。 （青岛科技大学 2001 年试题）

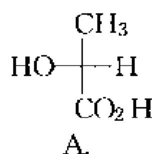
［解答］ 首先写出 Fischer 投影式的两个竖键：CO_2H / CH_3，而这两个竖键在纽曼投影式中应是叠合的，把纽曼投影

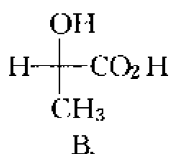
式进行旋转：（Newman 投影式：H_3C、CO_2H、H、H、Br、D），即可写出所给结构的 Fischer 式：

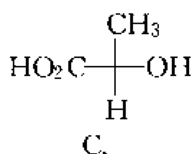
```
  CO2H
H——D
H——Br
  CH3
```
。

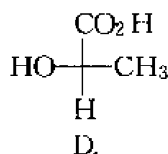
7.2.2 选择题和填空题

1. 下列 Fischer 投影式中，哪个是 S 构型？


A.


B.

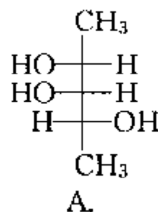

C.

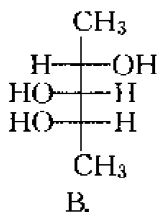

D.

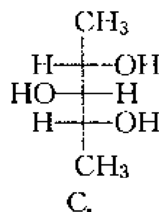
（青岛科技大学 2002 年试题）

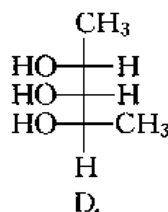
［解答］ B。首先将结构式中的 4 个基团进行排序：OH > COOH > CH_3 > H。C、D 中的 H 位于竖立的键上，远离观察者，其他 3 个基团都是顺时针方向轮转的，因此它们的构型标记为"*R*"。A，B 中的 H 位于横着的键上，不是在远离观察者的位置，这种情况下的判定方法与 H 位于竖立的键上情况正好相反，A 为反时针方向轮转，构型标记为"*R*"，B 的 3 个基团是顺时针方向轮转的，因此它的构型标记为"*S*"。

2. B，C，D 中与化合物 A 是对映异构体的是（　　）。


A.

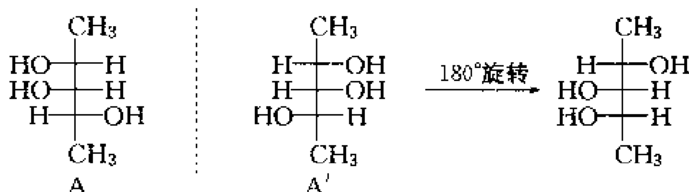

B.


C.


D.

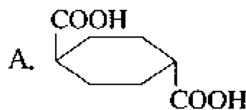
（中山大学 2003 年试题）

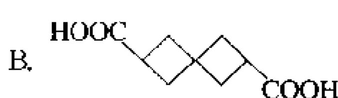
［解答］ B。

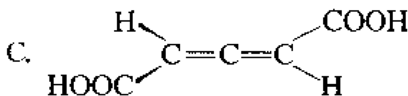


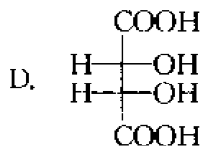
首先写出 A 的对映异构体 A′，A′旋转 180°变成 B。

3. 下列化合物中，有旋光活性的为（　　）。

A. 

B. 

C. 

D. 

（华中科技大学 2002 年试题）

［解答］ C。化合物 A 和 B 都有对称中心，化合物 D 有对称面和对称中心。

4. 投影式

```
    CHO
 H——OH
HO——H
    CH2OH
```

与

```
       OH
      H——CHO
HOH2C——OH
       H
```

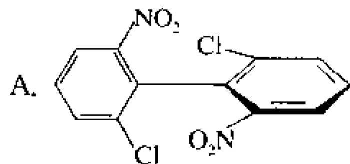
之间的关系是（　　）。

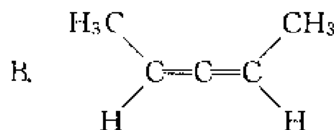
A. 对映异构体　　B. 非对映异构体　　C. 相同化合物　　D. 不同化合物

（郑州大学 2006 年试题）

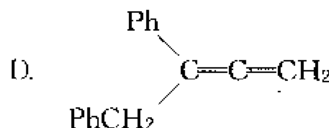
［解答］ B。前者构型为(2*R*, 3*S*)，后者构型为(2*S*, 3*S*)，所以为非对应异构体。

5. 下列分子中，没有手性的化合物是(　　)。

A. 

B. 

C. 

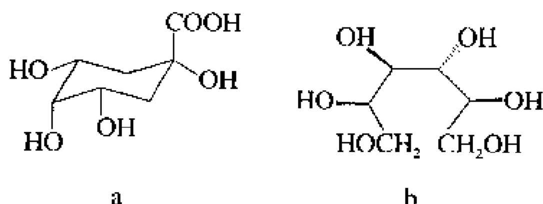
D. 

（中国科技大学 2003 年试题）

［解答］ A 中分子旋转受阻，整个分子没有对称面和对称中心，具有手性。B 和 D 是丙二烯型分子，其中 B 两端碳原子连有不同的取代基，有手性。D 的一端连有相同取代基，不具有手性。C 是螺环化合物，分子不具有对称面和对称中心，有手性。

7.2.3 简答题

1. 某天然产物 A 其结构式可能为 a 和 b 中的一种，现只知道 A 的比旋光度 $[\alpha]_D=+40.3°$，你认为 A 为哪一种结构更合理，为什么？



a　　　　b

（南京大学 1998 年试题）

［解答］ b 结构更合理，因为 a 没有光学活性。

2. 化合物 H$\cdots$C(I)(C_6H_5)(C_2H_5) 在丙酮-水溶液中放置时会转变为相应的醇，试从下面选择此醇的正确构型，并说明理由。

(1) 构型保持不变　(2) 构型翻转　(3) 外消旋化　(4) 内消旋化　（河北工业大学 2002 年试题）

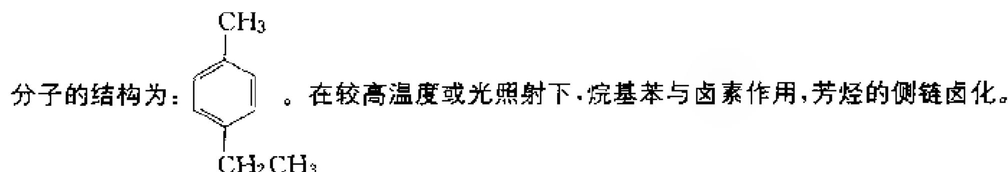
［解答］ (2)。该碘烷在丙酮-水溶液中放置会发生 S_N2 反应，生成相应的醇，构型进行了翻转。

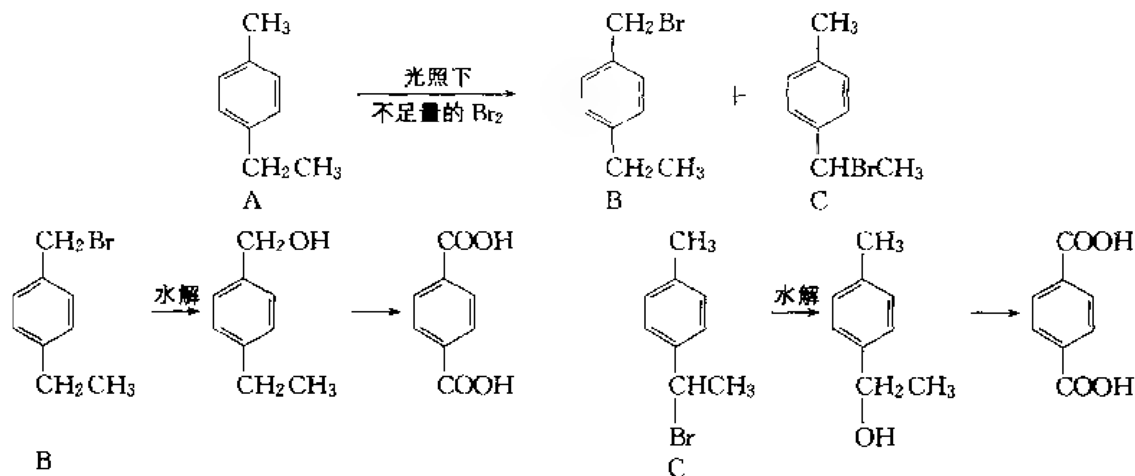
7.2.4 结构推断题

1. 某芳烃 A，分子式为 C_9H_{12}，在光照下与不足量的 Br_2 作用，生成同分异构体 B 和 C($C_9H_{11}Br$)。B 无旋光性，不能拆开。C 也无旋光性，但能拆开成一对对映体。B 和 C 都能够水解，水解产物经过量 $KMnO_4$ 氧化，均得到对苯二甲酸。试推测 A、B、C 的构造式，并用 Fischer 投影式表示 C 的一对对映体，分别用 *R*－S 标记其构型。

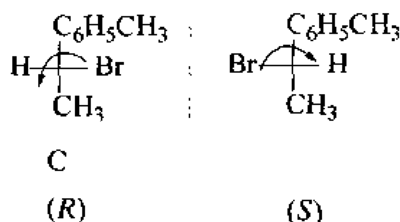
（武汉理工大学 2003 年试题）

［解答］ 分子的不饱和度为4，含有一个苯环。由最后生成对苯二甲酸可以判断出苯环对位二取代。初步确定

分子的结构为：。在较高温度或光照射下，烷基苯与卤素作用，芳烃的侧链卤化。

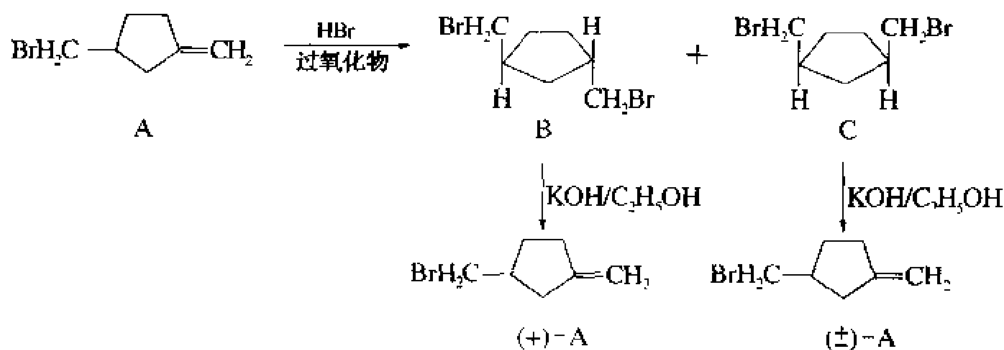


则C为：



2. 旋光性化合物A（右旋）分子式为$C_7H_{11}Br$，在过氧化物存在下与HBr反应生产B和C，分子式均为$C_7H_{12}Br_2$，B有旋光性，而C无旋光性。用1 mol KOH/C_2H_5OH处理B生成（+）- A；处理C生产（±）- A。用KOH/C_2H_5OH处理A得D（C_7H_{10}）。1 mol D经臭氧氧化、锌粉存在下水解得2 mol HCHO和 O=⟨环戊烷⟩=O 。写出A、B、C、D的构型。 （浙江工业大学2004年试题）

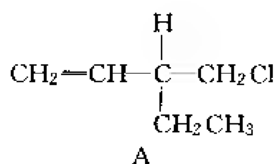
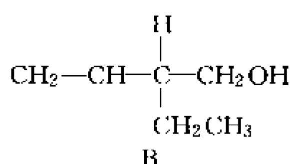
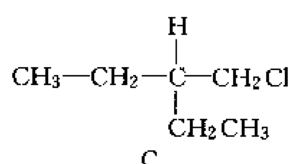
［解答］ 由题意推测D为：H_2C=⟨环戊烷⟩=CH_2。化合物A的不饱和度为2，并且能在过氧化物存在下与HBr发生加成，所以A中应该有一个碳碳双键。根据D的结构，可以推出A的结构为：BrH_2C—⟨环戊烷⟩=CH_2。



3. 某烃为链式卤代烯烃 A，分子式 $C_6H_{11}Cl$，构型 S，有旋光性。A 水解后得 B，分子式 $C_6H_{11}OH$，构型不变。但 A 催化加氢后得 C，分子式为 $C_6H_{13}Cl$，旋光性消失，试推测 A、B、C 的结构。

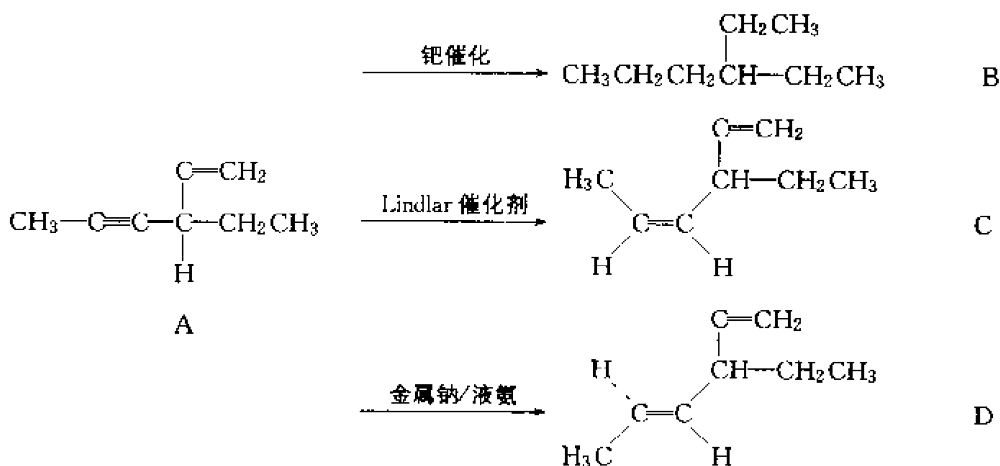
（浙江工业大学 2004 年试题）

［解答］ A 的不饱和度为 1，含有一个双键。A 经过催化加氢后分子的旋光性消失，说明加氢后手性碳原子消失了。双键 $CH_2=CH—$催化加氢后变成 $CH_3CH_2—$，则原来的手性碳原子上应该有一个 $CH_3CH_2—$基团，$CH_2=CH—C—CH_2CH_3$。所以初步判断 A 的结构为：$CH_2=CH—C(H)(CH_2CH_3)—CH_2Cl$ 构型为 *S*。A、B、C 的结构如下：

4. 一光学活性体 A，分子式为 C_8H_{12}，A 用钯催化氢化，生成化合物 B(C_8H_{18})，B 无光学活性，A 用 Lindlar 催化剂(pd/$BaSO_4$)小心氢化，生成化合物 C(C_8H_{14})。C 为光学活性体。A 在液氨中与钠反应生成光学活性体 D(C_8H_{14})。试推测 A、B、C、D 的结构。（南京理工大学 2004 年试题）

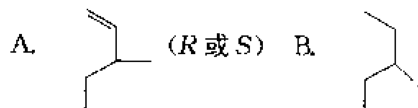
［解答］ 化合物 A 中含有碳碳叁键和碳碳双键，叁键不能位于端基，A 是光学活性体，其中应含有手性碳原子：$—C\equiv C—$，$—C=C—$，C^*。A 还原到 B，光学活性消失，说明 A 中手性碳原子与不饱和键相连。所以 A 的结构应为：$CH_3—C\equiv C—C(H)(CH=CH_2)—CH_2CH_3$。



5. 某化合物 A(C_6H_{12})有旋光活性，在 Pt 催化下氢化得无旋光活性的 B(C_6H_{14})。推测 A、B 的结构式。

（南京工业大学 2006 年试题）

［解答］ 由于 A 和 B 差 2 个 H，A 通过催化加氢转化为 B，所以 A 中有一个双键；而这成为两者有无旋光的不同之处，由此可以判断出 A、B 的结构如下：



7.3 本章重点与难点回顾

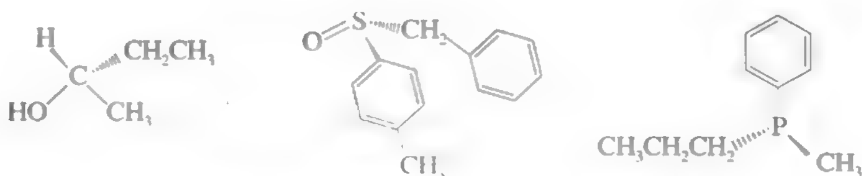
7.3.1 异构的分类

分类		产生原因	举例
立体异构（分子中原子或基团在空间排列方式不同）	几何异构	双键或环的存在使分子中某些原子在空间的位置不同	H_3C CH_3 C=C H H，H_3C H C=C H CH_3；H_3C CH_3 H H，H CH_3 H_3C H
	对映异构	分子有手性	COOH HO—H CH_3，COOH H—OH CH_3
	构象异构	单键的旋转或环的有限旋转使分子中某些原子或基团在空间相对位置不同	CH_3 H H H H CH_3，CH_3 H CH_3 H H H

7.3.2 手性分子的判断

分子内部缺少对称因素是分子产生手性的根本原因。这些对称因素是指：对称面、对称中心或四重交替对称轴。而四重交替对称轴往往与对称面或对称中心同时存在。通常只要当一个分子既没有对称面又没有对称中心，就可断定分子具有手性。

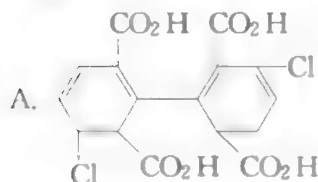
(1) 含手性中心的分子。如：

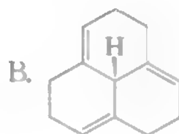


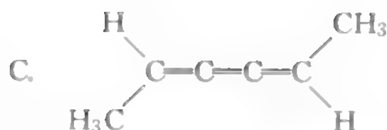
(2) 含手性轴的分子，如丙二烯型，单键旋转受阻的联苯类化合物等。

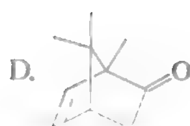
(3) 含手性面的分子，如六螺省等。

［例］ 下列化合物中，不能拆分为对映体的是(　　)。

A. 

B. 

C. 

D. 

（兰州大学 2002 年试题）

［解答］ C。注意要将化合物 C 和丙二烯型分子区分开来。

7.3.3 菲舍尔投影式应用要点

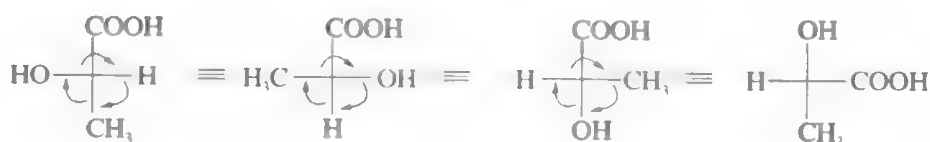
(1) 投影式可以在纸面上旋转 180°，其构型保持不变。

(2) 不能将投影式脱离纸面翻一个身，这样会颠倒手性碳原子所连基团之间的相互关系。

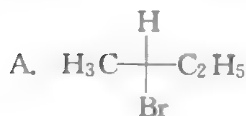
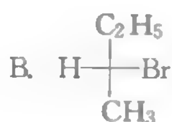
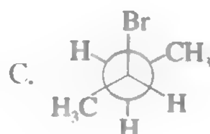
(3) 不能将投影式在纸面上旋转 90°或 270°。

(4) 手性碳原子所连的任何两个原子或基团相互对调，就变成了它的对映体。

(5) 让手性碳原子上一个基团不动，其他三个基团按一定方向依次调换位置，则不改变化合物的构型。如：



［例］ 下列哪个投影式与 （上 CH_3，左 H，右 Br，下 C_2H_5 的投影式）互为对映体（　　）。

A. 
B. 
C. 

（华南理工大学 2001 年试题）

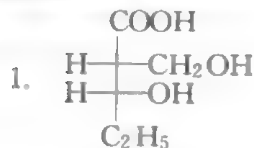
［解答］ B。

7.3.4 分子旋光性的判断

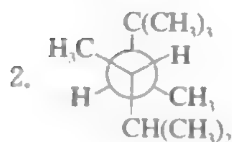
具有手性的分子即具有旋光性，因而在判断分子是否具有手性后即可判断分子的旋光性。

7.4 习　　题

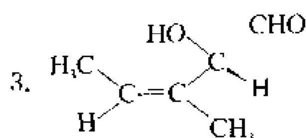
7.4.1 命名和写出结构式

1. 

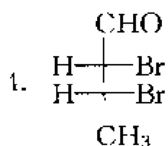
（浙江大学 2002 年试题）

2. 

（大连理工大学 2002 年试题）

3. 

（大连理工大学2002年试题）

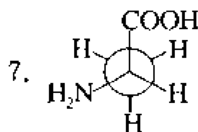
4. 

（中山大学2005年试题）

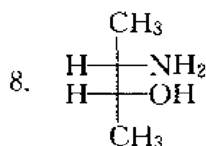
5. 把 Newman 投影式转化为 Fischer 投影式 

（青岛科技大学2002年试题）

6. β-D-半乳糖(Haworth式)　　（中山大学2005年试题）

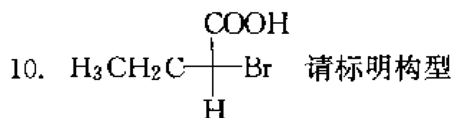
7. 

（浙江大学2004年试题）

8. 

（华中科技大学2002年试题）

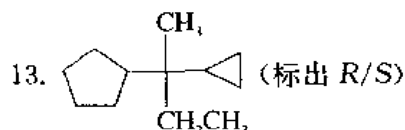
9. 用 Fischer 投影式表示2-羟基-3-氯丁二酸的所有对映异构体并表明手性碳原子的构型
（北京理工大学2005年试题）

10. 

请标明构型　　（南开大学2005年试题）

11. (3*R*, 4*S*)-3-溴-4-碘-1-戊烯　　（上海交通大学2002年试题）

12. 用 Fischer 投影式表示：(*R*)-3-甲基-1-戊炔　　（浙江工业大学2001年试题）

13. 

(标出 *R*/*S*)　　（南京理工大学2002年试题）

14. 用 Fischer 投影式表示(2*S*,3*R*)-3-苯基-3-氯-2-丁醇的构型　　（北京理工大学2006年试题）

15. (2*R*, 3*S*)-2-羟基-3-溴丁酸　　（浙江工业大学2003年试题）

16. 用 Fischer 投影式表示(*R*)-β-氯丁酸　　（浙江工业大学2004年试题）

7.4.2 选择题和填空题

1. (*R*)-3-苯基-2-丁酮溶于含有 NaOH 的水和乙醇的混合液中，问处于平衡状态时，该溶液应显示出什么样的旋光方向？(　　)

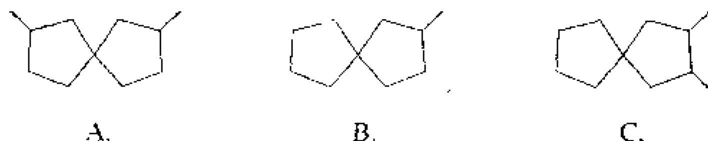
A. 右旋　　B. 左旋
C. 无旋光性　　D. 通过测量才能确定旋光方向

（中国科技大学2000年试题）

2. 下面的说法中，正确的是(　　)。

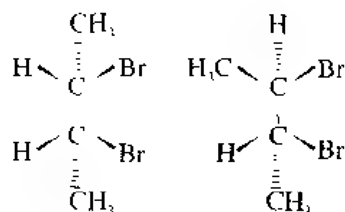
A. 分子的手性是对映体存在的必要和充分条件
B. 能测出旋光活性的必要和充分条件是手性碳原子
C. 具有手性原子的物质都是可以拆分的
D. 没有手性碳原子的分子不可能有对映体 (中国科技大学 2000 年试题)

3. 下列三个化合物中哪几个有手性？(　　)



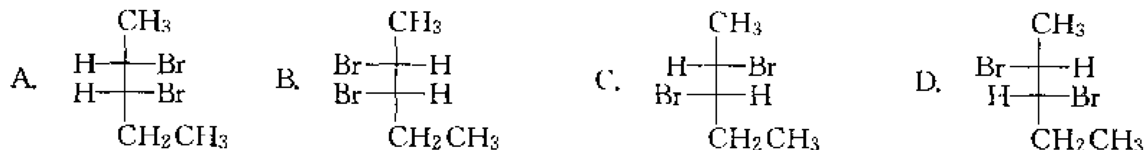
(华东理工大学 2004 年试题)

4. 下列两个化合物的立体关系是(　　)。



A. 对映体　　B. 非对映体
C. 构造异构体　　D. 构象异构体　　E. 相同化合物
(浙江大学 2004 年试题)

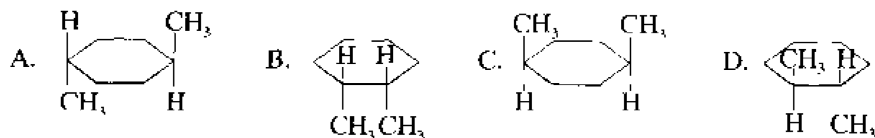
5. 顺-2-戊烯和溴反应的主要产物为(　　)。



(华中科技大学 2002 年试题)

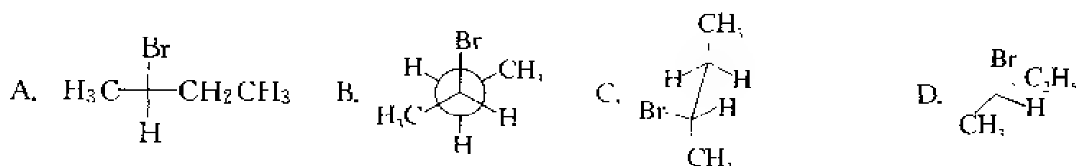
6. 顺反异构体一般为(　　)。
A. 含一个不对称碳原子　　B. 旋转偏振光的平面
C. 对映体　　D. 有双键碳原子 (中国科技大学 2001 年试题)

7. 下列化合物中，有旋光性的为(　　)。



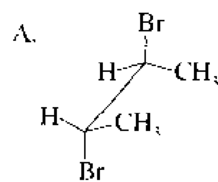
(华中科技大学 2002 年试题)

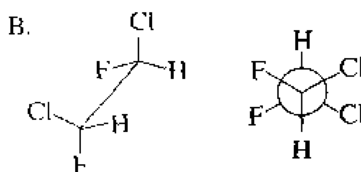
8. 下列化合物中，和 H—C(CH3)(CH2CH3)—Br（Fischer 投影式：上 CH_3，左 H，右 Br，下 CH_2CH_3）是对映体的为(　　)。

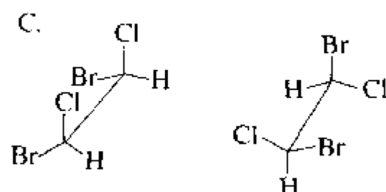


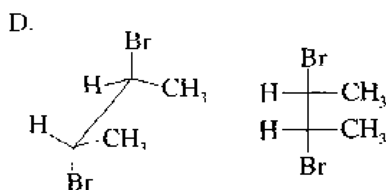
(华中科技大学 2002 年试题)

9\. 下列各对化合物中，属于等同的是(　　)。

A. 

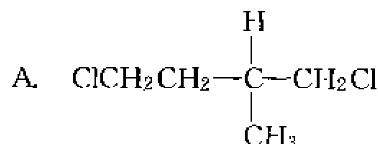
B. 

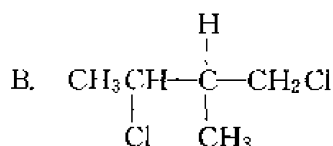
C. 

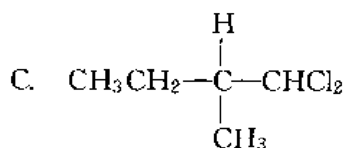
D. 

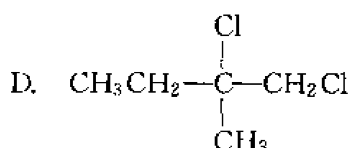
(中国科技大学 2000 年试题)

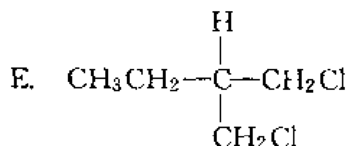
10\. 右旋的 $CH_3CH_2-\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2Cl$ 与 Cl_2 在光照下进行反应，下列哪个产物没有旋光性？(　　)

A. 

B. 

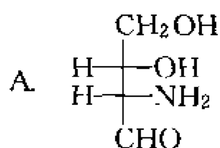
C. 

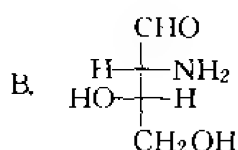
D. 

E. 

(天津大学 1998 年试题)

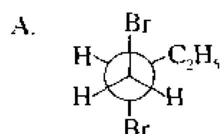
11\. A 和 B 是：(A) 相同的；(B) 对映异构体；(C) 非对映异构体？(　　)

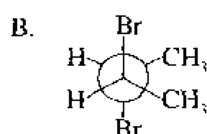
A. 

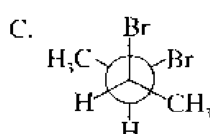
B. 

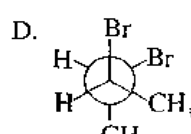
(天津大学 1996 年试题)

12\. (反)-2-丁烯与溴加成的产物为(　　)。

A. 

B. 

C. 

D. 

(四川大学 2002 年试题)

13. Br(Cl)C=C(C_2H_5)(Cl) 的 Z、E 及顺反命名是(　　)。

A. Z，顺　　B. E，顺　　C. Z，反　　D. E，反

(石油大学 2002 年试题)

14. Fischer 投影式（上 CH_3，左 H，右 OH，下 CO_2H）与 楔形式（C 上连 H、H_3C、OH、CO_2H）是(　　)。

A. 相同分子　　B. 顺反异构体　　C. 对映异构体　　D. 互变异构体

(四川大学 2002 年试题)

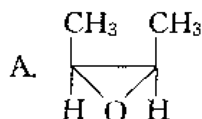
15. 下列哪个化合物既有顺反异构又有旋光异构？(　　)

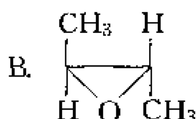
A. $CH_3CH=C(CH_3)_2$　　B. $C_6H_5CH=CHCH(CH_3)COOH$

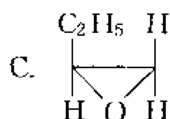
C. $CH_3CHClCH=CH_2$　　D. $CH_3CH_2(CH_3)C=CClCH_3$

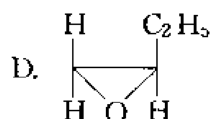
(上海交通大学 2003 年试题)

16. 下列化合物中不具有手性的是(　　)。

A. 

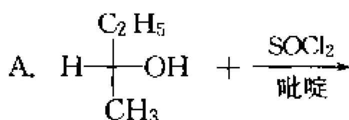
B. 

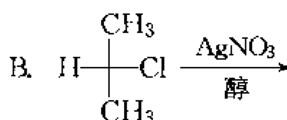
C. 

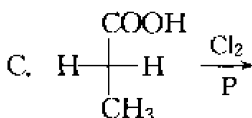
D. 

(江南大学 2003 年试题)

17. 下列产物哪个能拆分为对映体？(　　)

A. 

B. 

C. 

(上海交通大学 2004 年试题)

18. 1，2-二溴环戊烷的立体异构体数为(　　)。

A. 二个　　B. 三个　　C. 四个　　D. 无

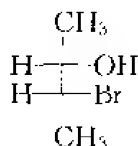
(浙江工业大学 1998 年、1999 年试题)

19. Newman 投影式（前：Br、H_3C、Br…）与 Newman 投影式（OH、H、Br…）的关系是(　　)。

A. 对映体　　B. 非对映体　　C. 相同　　D. 没有关系

(浙江工业大学 1998 年试题)

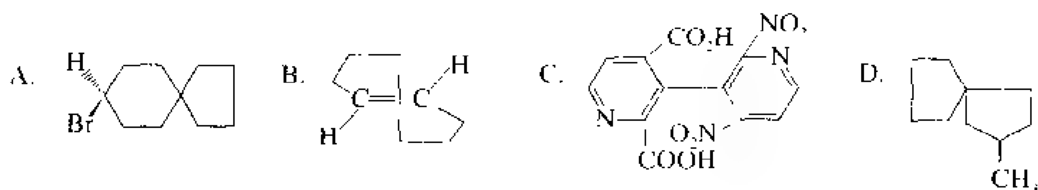
20. 下列分子中两个手性碳的构型是(　　)。



A. 2R，3R　　B. 2S，3R　　C. 2R，3S　　D. 2S，3S

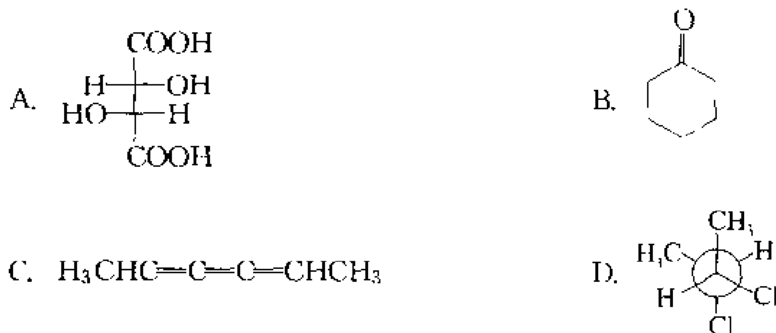
(吉林大学 2005 年试题)

21、下列化合物中,不能拆分为对映体的是(　　)。



(兰州大学 1999 年试题)

22. 下列化合物中,有光学活性的是(　　)。



A.

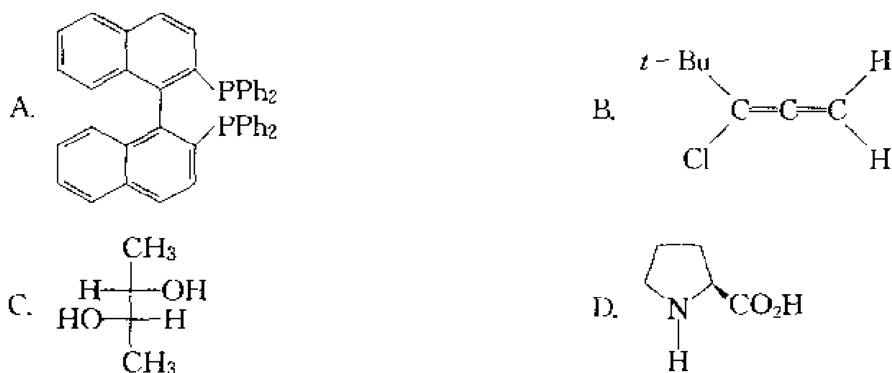
B.

C. $H_3CHC{=}C{=}C{=}CHCH_3$

D.

(兰州大学 2000 年试题)

23. 下列化合物中没有对映异构体的是(　　)。



A.　　B.　　C.　　D.

(复旦大学 2005 年试题)

24. 下列一组化合物能拆分为对映体的是(　　)。



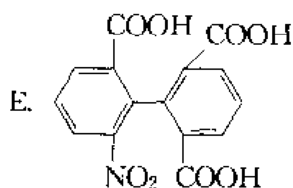
A.　　B.

C. $CH_3CH{=}C{=}C{=}CHCH_3$

D.

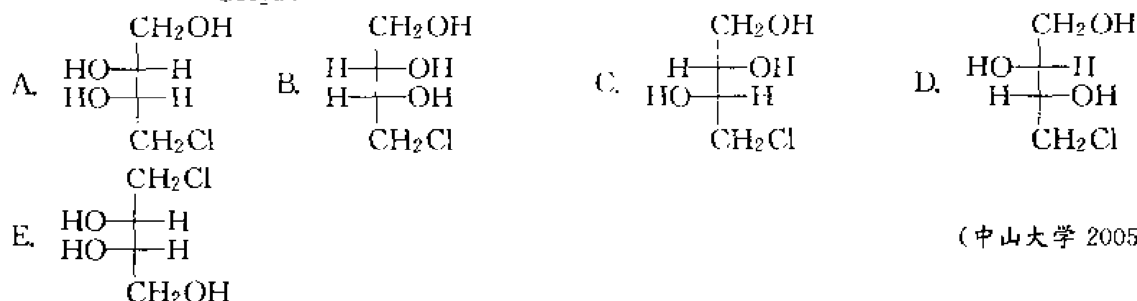


E.



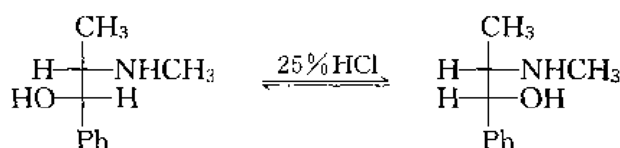
(兰州大学 1996 年试题)

25. 化合物的 (Newman 投影式：前碳 H、OH、H；后碳 HO、CH_2OH、CH_2Cl) Fischer 投影式为(　　)。



(中山大学 2005 年试题)

26. 麻黄碱和假麻黄酸存在如下平衡：



此反应属于(　　)。

A. 外消旋化　　B. 差向异构化　　C. 互变异物　　D. 酸性重排

(兰州大学 2000 年试题)

27. 化合物 (Fischer 投影式：CHO；H—C—OH；HO—C—H；CH_2OH) 手性中心的绝对构型是(　　)。

A. 2*S*, 3*S*　　B. 2*R*, 3*R*　　C. 2*S*, 3*R*　　D. 2*R*, 3*S*

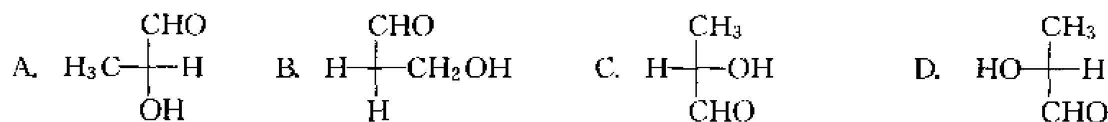
(武汉大学 2002 年试题)

28. 构造式为 $H_3C-CH(Cl)-CH=CH-CH_3$ 的立体异构体(构型)数有(　　)个。

A. 2　　B. 4　　C. 3　　D. 1

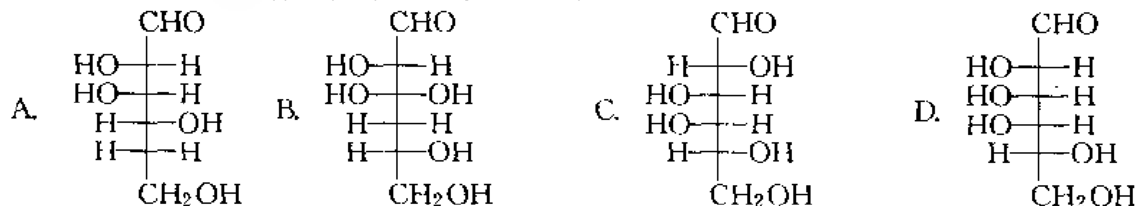
(郑州大学 2006 年试题)

29. 下列投影式中哪个是 (Fischer 投影式：CHO；H—C—OH；CH_3) 的对映体？(　　)



(河北工业大学 2002 年试题)

30. 用 $NaBH_4$ 还原以下各化合物，不具旋光性的是(　　)。



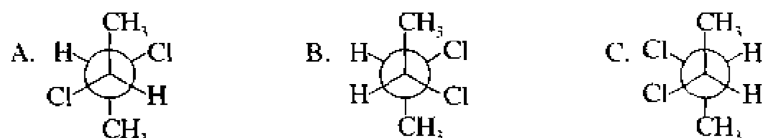
(武汉大学 2002 年试题)

31. 按题目要求填空

化合物 OH CH$_3$ 共有(　　)个手性碳,(　　)立体异构体。　　(南京大学 2001 年试题)

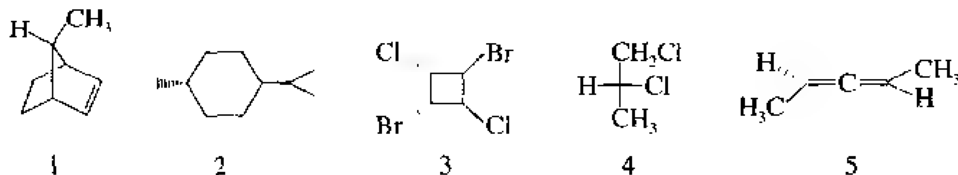
7.4.3 简答题

1. 怎样用酒石酸来拆分外消旋 α-苯乙胺?　　(华东理工大学 2004 年试题)
2. 写出(1*R*, 2*S*)-1,2-二氯-1,2-二苯基乙烷的 Fischer 投影式和最稳定的 Newman 投影式。　　(浙江大学 2004 年试题)
3. 用 Fischer 投影式写出 $CH_3CHBrCHBrCOOH$ 的所有的构型异构体,写出名称,并用 *R*/*S* 标出构型。　　(中国石油大学 2001 年试题)
4. CHO / HOH$_2$C　CHO / CH$_2$OH　CHO / CH$_2$OH　CHO / CH$_2$OH　哪些互为对映体,哪些互为差向异构体,哪些氧化后没有旋光性?　　(中山大学 2005 年试题)
5. 以下 A,B,C 三式为(*R*, *R*)-,(*S*, *S*)-和(*R*, *S*)-2,3-二氯丁烷的 Newman 投影式,请标明各式所对映的构型,指出哪一个化合物为内消旋体。



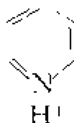
(武汉大学 2002 年试题)

6. 写出化合物 H$_3$C Cl =CH$_2$ 与 HCl 的加成反应历程,并判断加成产物有无旋光性。　　(南京工业大学 2005 年试题)
7. 请各写出一个含 sp^3 前手性碳原子和 sp^2 前手性碳原子的前手性分子,并指出相应的前手性中心。　　(中山大学 2003 年试题)
8. 判断下列化合物有无光学活性:



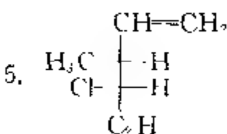
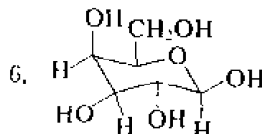
(浙江大学 2004 年试题)

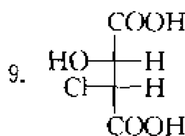
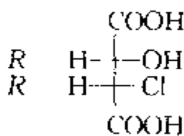
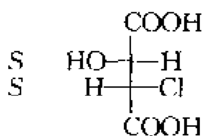
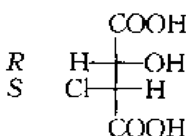
7.4.4 结构推断题

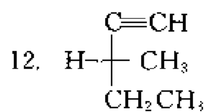
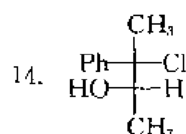
1. 一对光学活性异构体 A 和 B($C_5H_{10}O$)经 PCC(CrO_3·  Cl^-)氧化物生成相同的光学活性体 E(C_5H_8O)。E 在碱性溶液中易发生消旋化，用 D_2O/OD^- 处理后生成 d_3 标记的化合物($C_5H_5d_3O$)。另一对非光学活性异构体 C 和 D($C_5H_{10}O$)经 PCC 氧化后生成非光学活性体 F(C_5H_8O)，F 经 D_2O/OD^- 处理后生成 d_1 标记的化合物($C_5H_7d_1O$)。A、B、C 和 D 的 IR 光谱在 3 200～3 600 cm^{-1}有吸收，E 和 F 在 1 775 cm^{-1}有吸收。E 和 F 经 wolf-kischner 黄鸣龙法还原，得到相同的烃 G(C_5H_{10})。推测 A～G 的结构式。（兰州大学 2001 年试题）
2. 某烃 A(C_8H_{14})，催化加氢的化合物 B(C_8H_{18})把 A 进行臭氧分解后得到乙醛和甲基丙二醛，请写出 A、B 的结构式和 A 可能存在的立体异构体。（兰州大学 2000 年试题）
3. 某化合物 A，分子式为 C_4H_8，用次溴酸处理后得到一个外消旋体，经拆分，取其中一个构型为(2*R*, 3*S*)的化合物 B，与 KOH－EtOH 反应，得到一个有光学活性的环氧化物 C，C 用 KOH－H_2O 溶液处理得到化合物 D，D 无光学活性，经 Pinacol 重排，生成化合物 E，E 无碘仿反应，请写出A～E 的立体化学反应过程。（南京大学 1999 年试题）

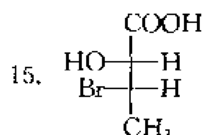
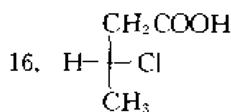
7.5 习题参考答案

7.5.1 命名和写出结构式

1. (2*R*, 3*R*)-3-羟基-2-羟甲基戊酸 2. (3*S*, 4*S*)-2,2,3,4,5-五甲基己烷 3. (*Z*, *S*)-3-甲基-2-羟基-3-戊烯醛 4. (2*S*,3*R*)-2,3-二溴丁醛 5.  6.  7. (*S*)-2-氨基丙酸

8. (2*R*,3*S*)-3-氨基-2-丁醇 9.    

10. *S* 11.  12. C≡CH, H—C—CH₃, CH₂CH₃ 13. (*R*)-2-环丙基-2-环戊基丁烷 14. 

15.  16. 

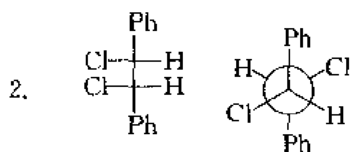
7.5.2 选择题和填空题

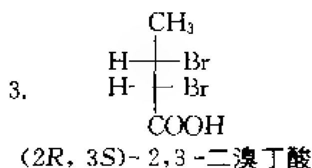
1. C 2. A 3. A 4. B 5. C,D 6. D 7. D 8. A 9. A 10. E 11. C 12. D 13. B 14. A 15. B 16. A 17. C 18. B 19. C 20. B 21. A 22. A,D 23. B 24. B 25. D 26. B 27. B 28. B

29. C 30. C 31. 4:1

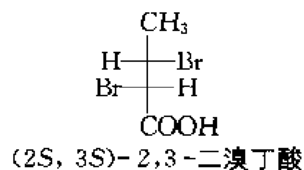
7.5.3 简答题

1. 用光学活性酒石酸与外消旋α-苯乙胺在合适溶剂中成盐，其中的一种构型的α-苯乙胺的酒石酸盐以沉淀析出，分离后以碱游离，就可得到其中的一种构型的α-苯乙胺。

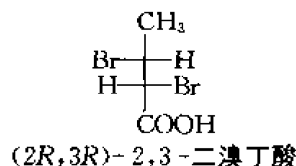
2. 

3. 

(2*R*, 3*S*)-2,3-二溴丁酸



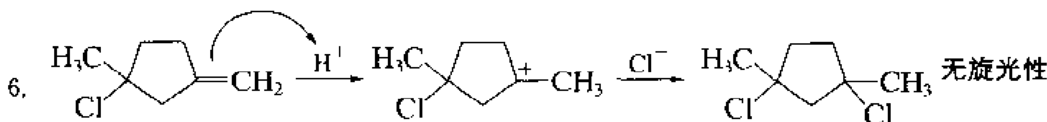
(2*S*, 3*S*)-2,3-二溴丁酸



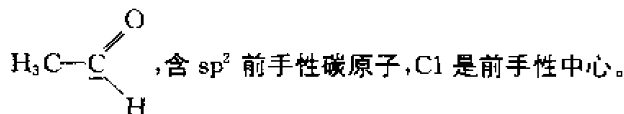
(2*R*,3*R*)-2,3-二溴丁酸

4. 1,3为对映体，1,2为差向异构体，1，3，4氧化后无旋光。

5. A. (*R*, *S*) B. (*S*, *S*) C. (*R*, *R*) 化合物A为内消旋体。

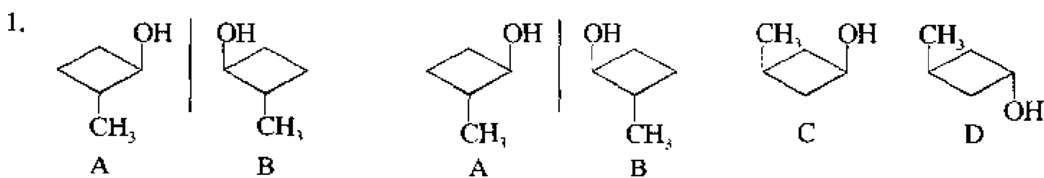
6. 

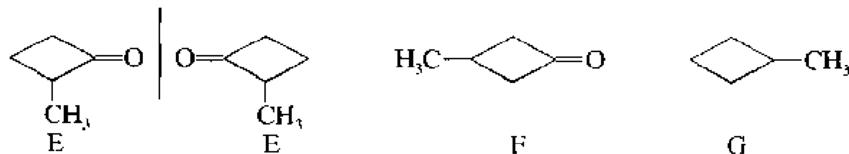
7. 例：CH_3CH_2COOH，含sp^3前手性碳原子，C2是前手性中心。

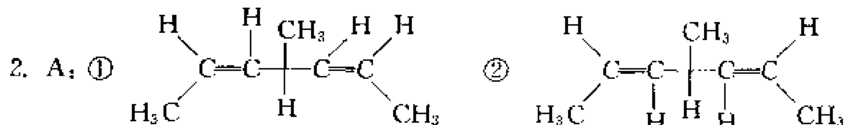


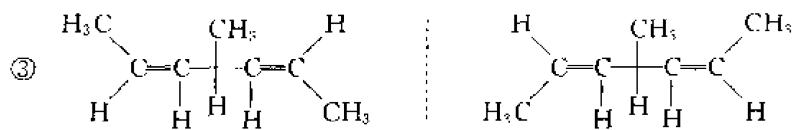
8. 有光学活性的为4和5。

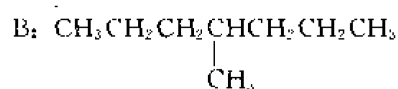
7.5.4 结构推断题

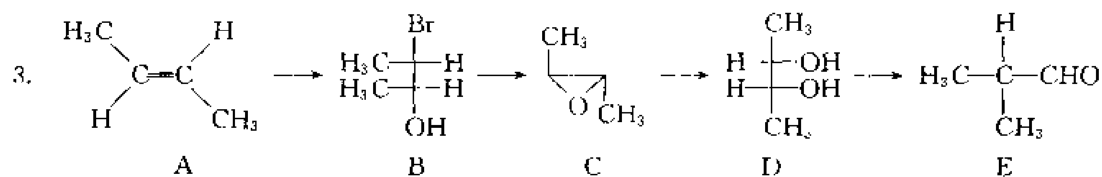
1. 



2. A：① 







8 生物分子

8.1 基本内容概述

8.1.1 糖类

1. 糖类的命名及表示方法

糖是指脂肪族多羟基醛,多羟基酮或能水解成多羟基醛酮的化合物。由于它们大多数符合通式 $C_n(H_2O)_m$,故称碳水化合物。

(1) 糖的分类

根据结构性质可以把糖分为4类。

单糖:不能简单地水解为更小的糖分子的糖类。

双糖:能水解生成两分子单糖的碳水化合物。

寡糖:能水解生成3～8分子单糖的碳水化合物。

多糖:由多分子单糖缩合而成的碳水化合物,如淀粉、纤维素、环糊精。

单糖根据羰基位置不同,又可以分为醛糖和酮糖。

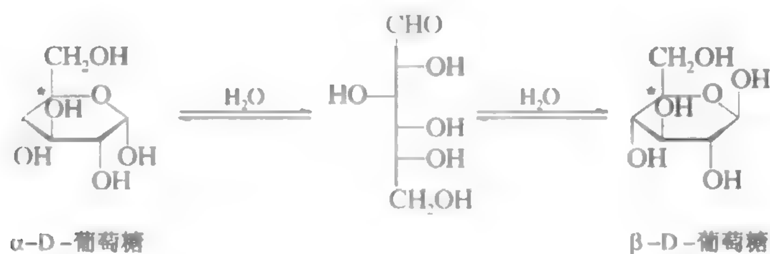
(2) 单糖的结构

① 构型

在Fischer投影式中,编号最大的手性碳原子上的羟基在右侧为D型,反之为L型,天然单糖属于D型。

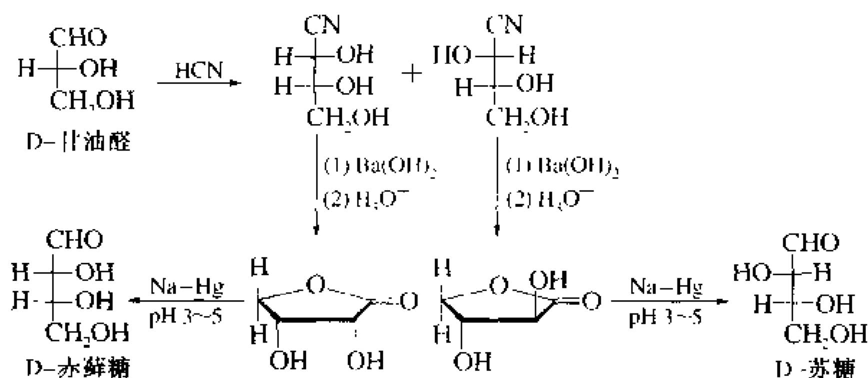
② Haworth式,即用环状透视式表示糖的环状结构

单糖可以发生分子内环化反应形成半缩醛或半缩酮,半缩醛(或半缩酮)羟基与环上编号最大的手性羟甲基处于异侧为α型,同侧为β型。羟甲基在环平面的上方为D型,在下方为L型。



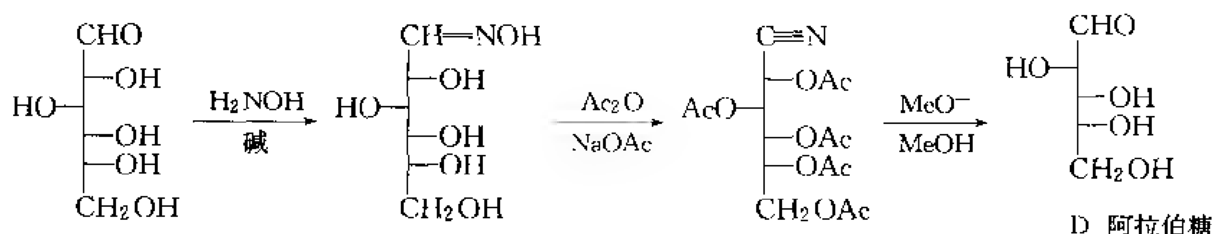
2. 单糖的反应

(1) 单糖的递升反应——克利安尼(Kiliani H)氰化增碳法

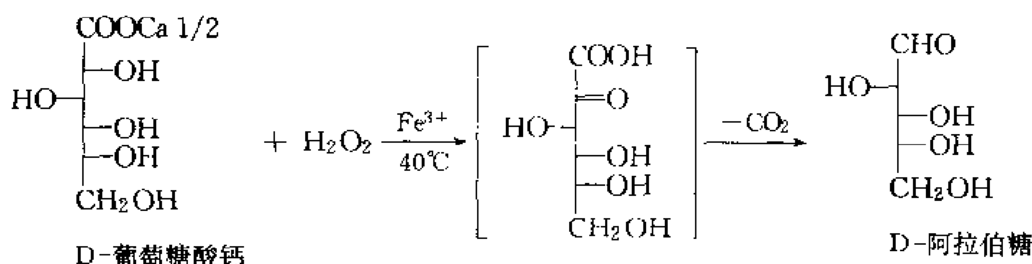


(2) 单糖的递降反应——由高级糖降解成为低级糖

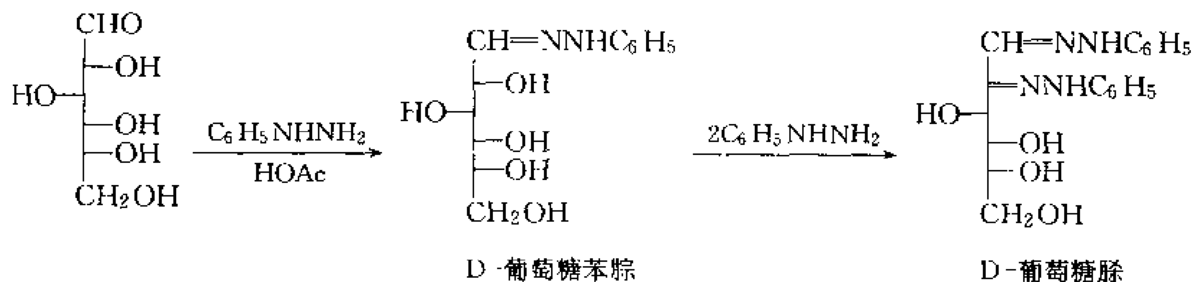
① 佛尔递降法



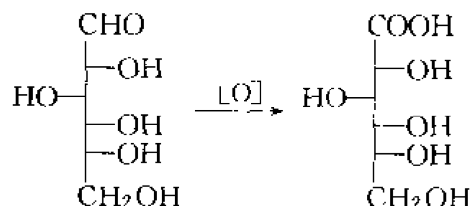
② 芦福递降法



(3) 形成糖脎

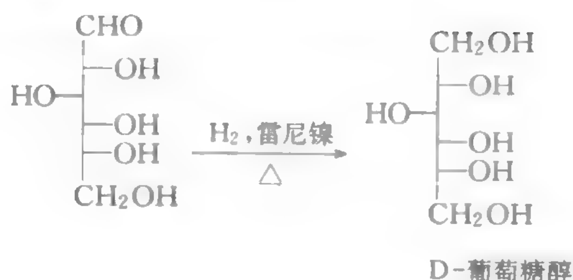


(4) 单糖的氧化

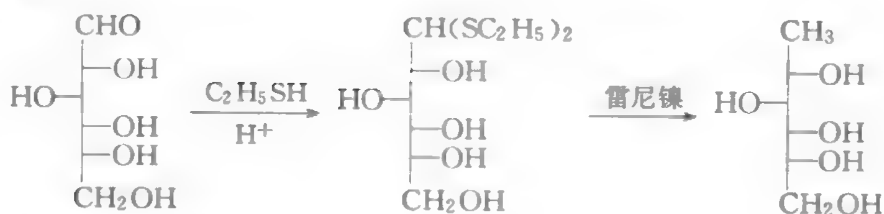


(5) 单糖的还原

单糖可以用催化氢化及硼氢化钠还原为相应的糖醇。



(6) 与硫醇反应



8.1.2 氨基酸、多肽和蛋白质

1. 氨基酸的性质

(1) 等电点：氨基酸在纯水中的 pH

等电点的意义：在氨基酸的等电点溶液中以两性离子形式存在的氨基酸浓度最大，溶解度最小，可以结晶析出。

(2) 茚三酮反应

(3) 氨基和羧基的反应

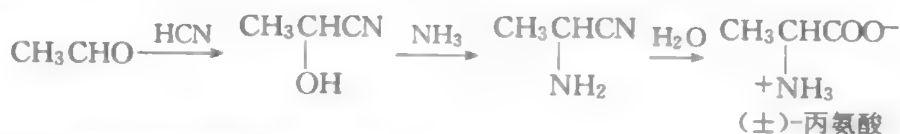
氨基酸具有氨基和羧基的性质，可发生相应的反应。

(4) 氨基酸的金属盐

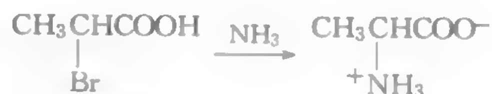
某些氨基酸的盐，其金属离子和氨基形成配合物，是形状很好的结晶，有时可以用来沉淀和鉴别某些氨基酸。

2. 氨基酸的合成

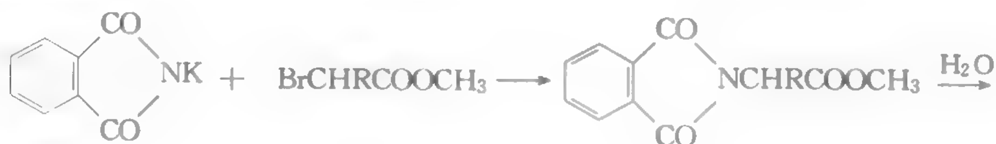
(1) 斯瑞克法



(2) 赫尔-乌尔哈-泽林斯基-α-溴化法



(3) 盖布瑞尔法



$$\text{(邻苯二甲酸, } C_6H_4(COOH)_2\text{)} + {}^{+}NH_3CHRCOO^{-} + CH_3OH$$

（4）丙二酸酯法

$$H-\underset{COOEt}{\overset{COOEt}{C}}NHCOCH_3 + CH_2O \xrightarrow{OH^-} HOH_2C-\underset{COOEt}{\overset{COOEt}{C}}NHCOCH_3 \xrightarrow[(2)\ -CO_2^-]{(1)\ H_3O^+} HOH_2C-\underset{COO^-}{C}\overset{+}{N}H_3$$

3. 多肽

由2～50个左右氨基酸以酰胺键结合起来的物质一般称为多肽。

4. 蛋白质

蛋白质的一级结构是指各种α-氨基酸以一定比例和次序，通过肽键连接而成的多肽长链。蛋白质具有两性和等电点、胶体性质；蛋白质盐析不改变其结构和性质；蛋白质变性时空间结构破坏，性质发生变化，生理活性丧失；蛋白质能水解成为α-氨基酸，能发生二缩脲反应、茚三酮反应、黄蛋白反应、乙醛酸反应等。

8.2 历年考研试题精选

8.2.1 命名或写出结构式（立体异构体用 R/S 标明其构型）

1. （Fischer投影式：CHO；—OH；—OH；HO—；HO—；CH_2OH）（浙江大学2004年试题）

［解答］ （2*R*，3*R*，4*S*，5*S*）-2，3，4，5，6-五羟基己醛。

2. D-葡萄糖苯脎（天津大学1998年试题）

［解答］ （Fischer投影式：$CH=N-NHC_6H_5$；—OH；HO—；—OH；—OH；CH_2OH）。

3. D-葡萄糖（Haworth式）（天津大学1999年试题）

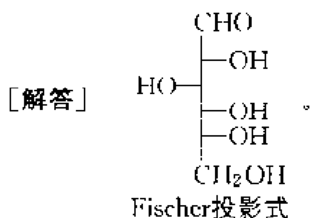
［解答］ （Haworth式：CH_2OH，O，OH，OH，OH，OH）。

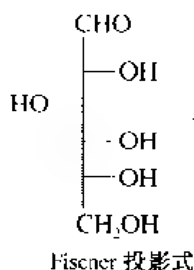
4. β-D-吡喃葡萄糖（华南理工大学2004年试题）

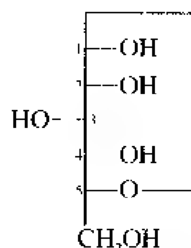
［解答］ （椅式构象：H，CH_2OH，O，HO，HO，OH，OH，H，H）。

5. D-(+)-半乳糖的 Fischer 投影式如下，你认为与其相符合的 Haworth 式正确表示是(   )。

（兰州大学 1996 年试题）

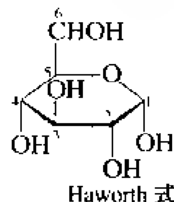
［解答］ 





左侧羟基都写在环平面上方
右侧的羟基都在环平面下方

因为D型，所以羟甲基在环平面以上



8.2.2 选择题

1. 下列叙述正确的是(   )。
   A. 己酮糖不能还原 Tollens 试剂
   B. β-D-吡喃葡萄糖的构象比 α-D-吡喃葡萄糖的构象稳定
   C. 凡含氮物都能溶于稀盐酸
   D. 所有二糖都有苷羟基，有开链式结构，都有还原性

（华南理工大学 2004 年试题）

［解答］ B。由于土伦试剂能使 α-羟基酮的 α 活泼羟基氧化为 α-二酮，A 不对；选项 C 也不对，而二糖中蔗糖就是非还原糖，D 不对。答案 B 是正确的，因为 α-D-吡喃葡萄糖中 C1 羟基占直立键，其他取代基占平伏键，而 β-D-吡喃葡萄糖所有取代基均在平伏键，所以 β-D-吡喃葡萄糖的构象要比 α-D-吡喃葡萄糖稳定。

2. 下列化合物中能用 Tollens 试剂鉴别的是(   )。
   A. 糖元　　B. 麦芽糖　　C. α-D-葡萄糖甲苷
   D. 蔗糖　　E. 维生素

（中山大学 2005 年试题）

［解答］ B。只有麦芽糖是还原糖。C 中 α-D-葡萄糖甲苷是一个缩醛结构，稳定性好，不易被氧化。

3. 下列叙述错误的是(   )。
   A. 葡萄糖在酸性水溶液中有变旋光现象
   B. 糖苷既不与费林试剂作用，也不与土伦试剂作用，在酸性水溶液中没有变旋光现象
   C. 虽然 D-果糖不是 D-葡萄糖的差向异构体，但都可以生成同一糖脎
   D. 麦芽糖、蔗糖都是还原糖

（华南理工大学 2001 年试题）

［解答］ D。因为蔗糖是非还原糖。

4. 下列化合物互为差向异构体的是(   )。
   A. D-葡萄糖与 L-葡萄糖　　B. α-D-葡萄糖和 β-D-葡萄糖
   C. α-D-甲基葡萄糖和 L-葡萄糖　　D. D-葡萄糖与 D-果糖

（上海交通大学 2003 年试题）

[解答] D。在含有两个或多个手性中心的体系中，仅一个手性中心发生构型转化的过程称为差相异构化，异构化后的化合物和原化合物称为差相异构体，所以选项D为正确选项。

5.（+）-麦芽糖的全称为（　　）。

A. 4-O-（β-D-吡喃葡萄糖基）-D-吡喃葡萄糖

B. 4-O-（α-D-吡喃葡萄糖基）-D-吡喃葡萄糖

C. 4-O-（β-D-吡喃半孔糖基）-D-吡喃葡萄糖

D. 4-O-（α-D-吡喃半孔糖基）-D-吡喃葡萄糖　　（中国科技大学2000年试题）

[解答] B。

6. 下列叙述错误的是（　　）。

A. 蛋白质在高温作用下发生变性

B. 氨基酸具有两性，既具有酸性又具有碱性，但它们的等电点都不等于7，含一个氨基一个羧基的氨基酸其等电点也不等于7

C. 可以利用等电点原理来分离甘氨酸（H_2NCH_2COOH）和赖氨酸（$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CHNH_2COOH$）的混合物

D. 氨基酸在等电点时的溶解度最大　　（华南理工大学2001年试题）

[解答] D。氨基酸在其等电点溶液中以两性离子形式存在的氨基酸浓度最大，而它的溶解度最小，可以结晶析出。

7. 鉴定α-氨基酸常用的试剂是（　　）。

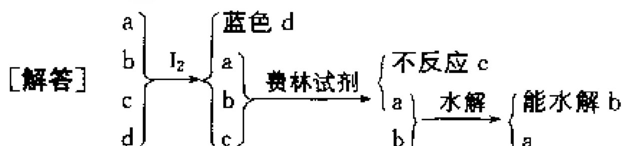
A. Tollens试剂　　B. 水合茚三酮　　C. Benedict's试剂　　（武汉大学2002年试题）

[解答] B。氨基酸与水合茚三酮共热时呈蓝紫色，用于α-氨基酸的定性和定量检测。

8.2.3 鉴别题

a. 果糖　b. 麦芽糖　c. 蔗糖　d. 淀粉　　（上海交通大学2003年试题）

[解答]

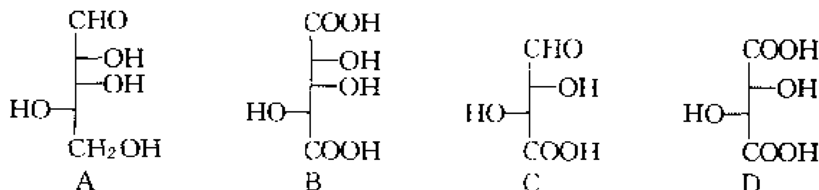


8.2.4 结构推断题

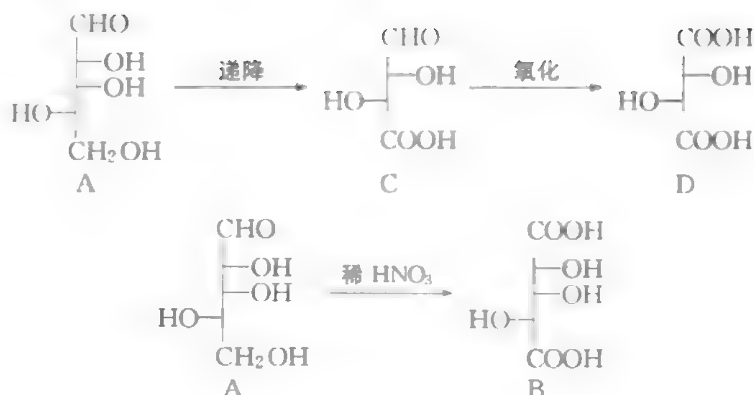
1. D型戊糖醛A经稀硝酸氧化后生成光学活性的糖二酸B，A经递降后得一丁酸糖C，C被氧化后生成无光学活性的糖二酸D，请给出化合物A、B、C、D的结构（用投影式Fischer表示）。

（浙江大学2004年试题）

[解答]



D为无光学活性的丁糖二酸，其结构如下，由此倒推出C的结构，从而得到A和B的结构。反应式如下：

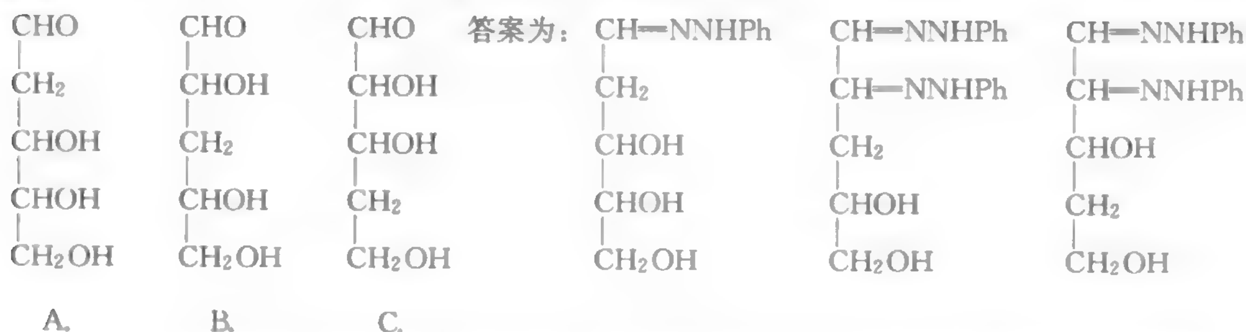


8.3 本章重点与难点回顾

8.3.1 糖的成脎反应

糖和氨基脲、苯肼等试剂缩合，形成结晶化合物。其中最重要的是糖与苯肼形成糖脎。糖脎为黄色结晶，不同糖的脎结晶形状、熔点和生成时间不同，可用于糖的鉴别。

[例] 写出下列三个化合物与过量苯肼作用后形成的产物。



A 的 C2 上没有羟基，不能成脎，只能成腙 B、C 的产物为不溶于水的亮黄色结晶——糖脎。

8.3.2 糖的还原性

醛糖具有还原性，可经氧化形成糖酸，可用于醛糖的鉴别。常用费林试剂、土伦试剂以及本尼迪特(Benediet)试剂进行鉴别；也可用溴水氧化。

例：鉴别葡萄糖醇、葡萄糖和葡萄糖酸。

能与 $Ag(NH_3)_2NO_3$ 溶液或费林试剂共热，产生银镜或红色沉淀的是葡萄糖；将葡萄糖醇与葡萄糖酸与 Fe^{3+}/H_2O_2 共热，产生气泡，通入澄清石灰水，变浑浊的为葡萄糖酸。

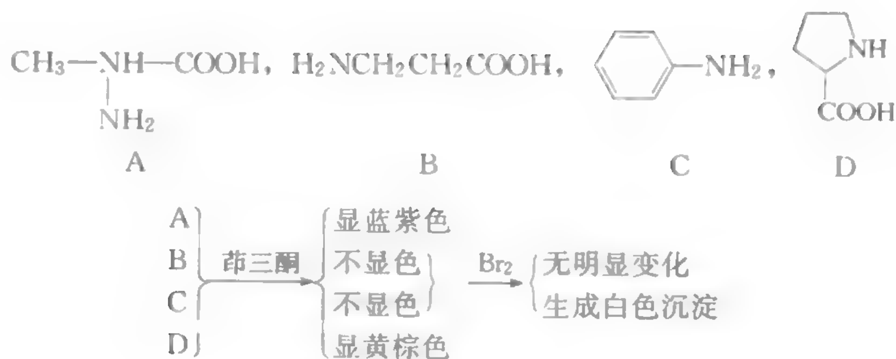
[例] 下列化合物中，(A)能被溴水氧化。

A. D-葡萄糖　　B. D-甲基葡萄糖　　C. D-果糖　　D. 蔗糖

8.3.3 α-氨基酸的显色反应

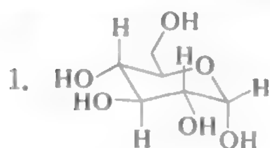
大多数 α-氨基酸可与水合茚三酮发生反应，生成蓝紫色的化合物，而非 α-氨基酸不能发生该显色反应。脯氨酸与茚三酮作用得到黄棕色化合物。α-氨基酸的显色反应常用于鉴别 α-氨基酸。

[例] 用简单方法鉴别：



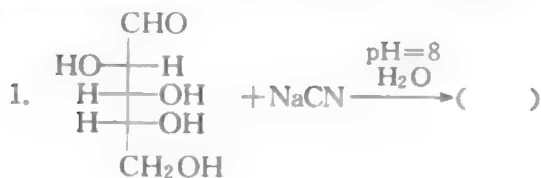
8.4 习 题

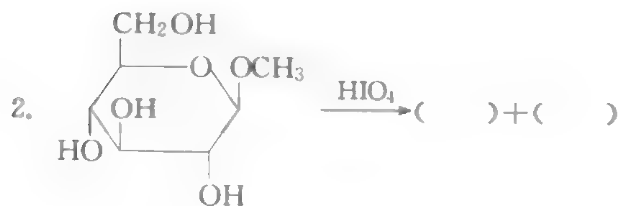
8.4.1 命名或根据分子式写出化合物名称

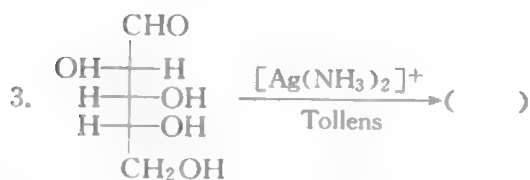
1. 

2. 直链葡萄糖 （华南理工大学2005年试题）

8.4.2 完成反应式

1.  （复旦大学2006年试题）

2.  （南京工业大学2006年试题）

3.  （南京工业大学2006年试题）

8.4.3 选择题

1. 下列糖类化合物中不与 Tollens 试剂作用的是(　　)。

   A. 蔗糖　　B. 麦芽糖　　C. 纤维二糖　　D. 乳糖

   (武汉大学 2006 年试题)

2. 下列化合物中能与土伦试剂发生银镜反应的是(　　)。

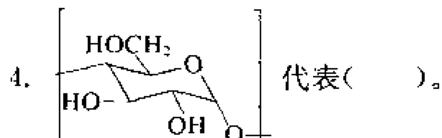


   (大连理工大学 2005 年试题)

3. 适用于区别醛糖与酮糖的试剂是(　　)。

   A. 稀硝酸　　B. Br_2/H_2O　　C. Fehling 试剂　　D. Tollens 试剂

   (复旦大学 2005 年试题)

4.  代表(　　)。

   A. β-D-葡萄糖　　B. α-D-葡萄糖

   C. 纤维素　　D. 淀粉

5. 下列的叙述哪个说法是正确的?(　　)

   A. 能溶于水的有机化合物才能做水汽蒸馏。

   B. α-D-吡喃葡萄糖分子中所有的—OH 和—CH_2OH 都处于平伏键。

   C. 可以利用等电点原理分离出氨基酸混合物中的各种氨基酸。

   D. 所有二糖都有苷羟基,有开链式结构,都有还原性。(华南理工大学 2005 年试题)

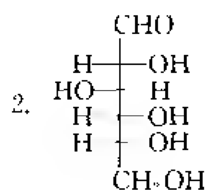
8.4.4 结构推断

1. 某五碳醛糖 A 具有旋光性,将其氧化为糖二酸 B 也有旋光性;五碳糖 A 降级后形成的四碳糖 C 具有旋光性,将 C 氧化为糖二酸 D 也有旋光性;四碳糖 C 降级后生成的 E 为 L-甘油醛。用 Fischer 投影式写出 A,B,C,D,E 的结构式。(吉林大学 2005 年试题)
2. 有两个丁醛糖 A 和 B,与苯肼作用要生成不同的糖脎。用稀硝酸氧化,A 生成内消旋酒石酸,B 生成右旋酒石酸。推论 A 和 B 的构型并写出它们的名称。(浙江大学 2005 年试题)
3. 某 D 型戊醛糖 A,氧化生成二元酸 B,B 具有旋光活性。A 经过降级反应生成丁醛糖 C,C 氧化生成二元酸 D,D 无旋光活性。请写出 A、B、C、D 的构型。(南京工业大学 2006 年试题)

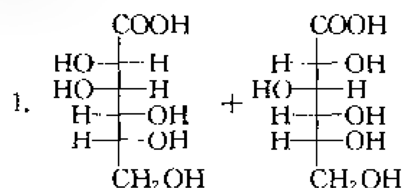
8.5 习题参考答案

8.5.1

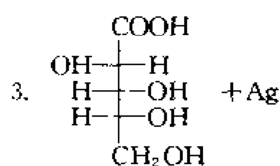
1. α D-(+) 葡萄糖



8.5.2



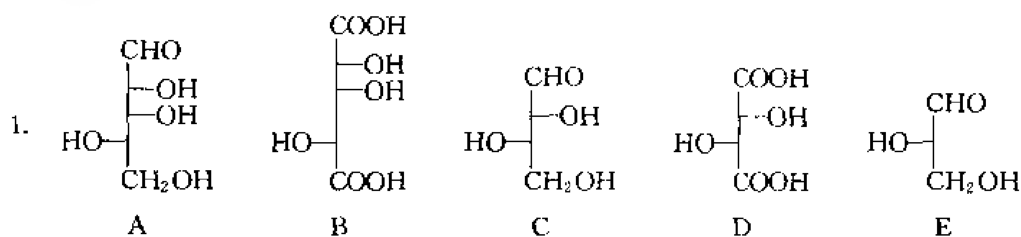
2. HCOOH，HCHO

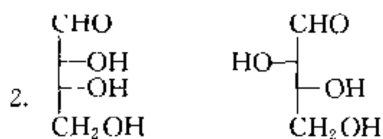


8.5.3

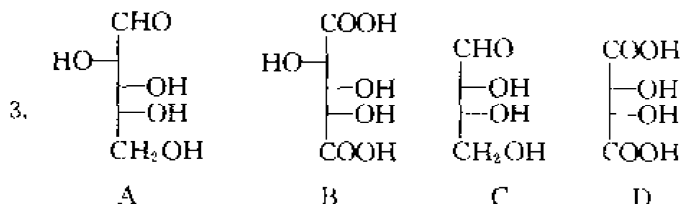
1. A 2. A 3. B 4. D 5. C

8.5.4





A. 赤藓糖　　B. 苏阿糖



9 波谱分析

9.1 基本内容概述

9.1.1 紫外光谱(UV)

1. 紫外光谱的形成

紫外光谱是由电子能级跃迁产生的吸收光谱，位于紫外可见光区。

电子能级跃迁类型及跃迁能量：$\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^*$，$\pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$

2. 吸收带

(1) R 吸收带：由化合物的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生，如：C═O、—NO、—N═N—。特点：跃迁概率小，吸收强度弱，一般 $\varepsilon < 100$。

(2) K 吸收带：由共轭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生。特点：跃迁概率大，吸收强度强。K 吸收带是共轭分子的特征吸收带，可判断化合物中的共轭结构，这是紫外光谱中应用最多的吸收带。

(3) B 吸收带：芳香族化合物的特征吸收带，是苯环 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁与苯环振动的重叠。特点：出现振动的精细结构的吸收(或称微细结构)，强度很弱，ε_{max}约为 200，λ_{max}在 230～270 nm 之间。

(4) E 吸收带：也是芳香族化合物的特征吸收带，有两个吸收峰，分别为 E1 带和 E2 带。

E1 带由苯环乙烯键 π 电子跃迁引起，λ_{max}在 180 nm 附近，呈强吸收，$\varepsilon > 10^4$。E2 带由苯环共轭乙烯 π 电子跃迁引起，λ_{max}在 200 nm 附近，呈中强吸收，ε 约 7 400。

3. Lambert-Beer 定律

Lambert-Beer 定律：光被透明介质吸收的程度(吸收度 A)与入射光强度无关；吸收度 A 与溶液的浓度 c 和吸收池的厚度 l 成正比

$$A = \varepsilon lc = -\lg I_0/I，即\ \varepsilon = A/lc$$

ε——摩尔吸收系数，表示物质对光的吸收强度，是各种物质在一定波长下的特征常数；

c——溶液的物质的量的浓度；

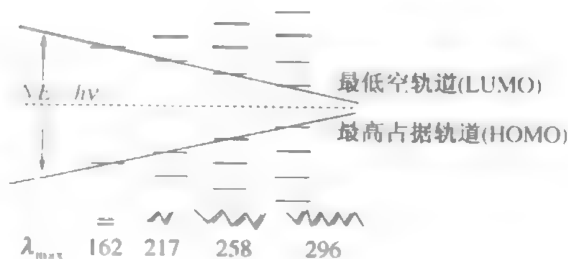
I_0——入射光强度；

I——透射光强度。

4. 影响因素

(1) 共轭体系的影响

共轭体系的形成使吸收移向长波方向，根据 Huckel 轨道理论，随着共轭多烯双键数目的增加，最高占据轨道的能量逐渐升高，最低空轨道的能量逐渐降低，所以 π 电子跃迁所需的能量逐渐减小，吸收峰逐渐向红移动，如图所示。



(2) 助色团

助色团是指具有 n 电子的基团，本身不能吸收大于 200 nm 的光波，但它与一定的发色团相连时，可使发色团产生的吸收峰向长波方向移动，同时使吸收强度增加。如：—OR，—NH_2，—OH 等。

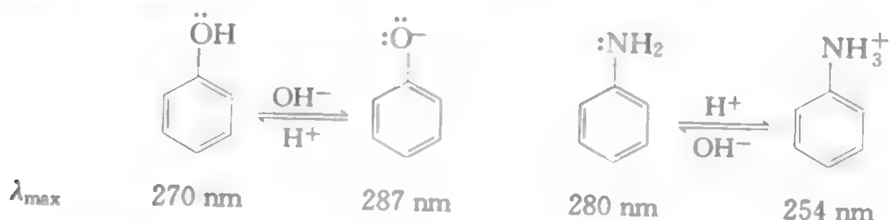
(3) 空间位阻

位阻效应会妨碍两个发色团或发色团与助色团共平面，使其共轭作用减弱，λ_{max} 红移且 ε_{max} 减小。

(4) 溶剂的影响

极性溶剂不仅使苯环精细结构消失，而且使 K 带($\pi\to\pi^*$ 跃迁)向红移动，使 R 带($n\to\pi^*$ 跃迁)向紫移动。$CH_3COCH=CHC(CH_3)_2$R 带在正己烷中为 329 nm，在氯仿中为 315 nm，在甲醇中为 309 nm，在极性最大的水中则为 305 nm。

若分子中有可离子化基团，改变溶剂的 pH 值，将会影响其紫外吸收。



9.1.2 红外光谱(IR)

1. 红外光谱的形成

红外光与物质相互作用，发生振动能级的跃迁而形成的吸收光谱。振动能级跃迁同时伴随着转动能级的跃迁，所以也称振转光谱。

2. 红外光谱的几个重要区段

波数(cm^{-1})	键的振动类型
3 750～3 000	$\nu_{—OH}$，$\nu_{—NH—}$
3 300～3 000	ν_{CH}(—C≡C—H，C=C—H，Ar—H)
3 000～2 700	ν_{CH}(—CH_3，—CH_2—，—C—H，—CHO)
2 400～2 100	$\nu_{—C≡C—}$，$\nu_{—C≡N}$，$\nu_{—C≡C—C≡C—}$
1 900～1 650	$\nu_{C=O}$(酸、醛、酮、酰胺、酯、酸酐)
1 680～1 650	$\nu_{C=C}$(脂肪族及芳香族)，$\nu_{C=N}$
1 475～1 350	$\delta_{—C—H}$(面内)
1 000～650	$\delta_{=C—H，Ar—H}$(面外)

3. 影响因素

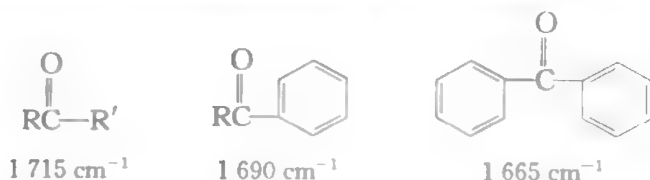
(1) 电子效应

① 诱导效应：诱导作用使分子中电子云密度发生变化，引起键力常数发生变化，从而影响基团频率。如：羰基伸缩振动频率($\nu_{C=O}$)，随取代基电负性增大，吸电子诱导效应增加，羰基双键性加大，$\nu_{C=O}$向高波数移动。



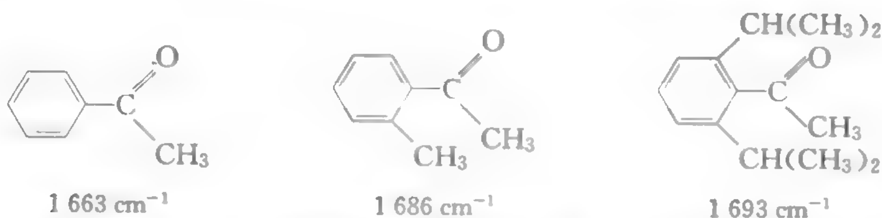
② 共轭效应

共轭作用使电子云密度平均化，双键的键强降低，振动频率降低。

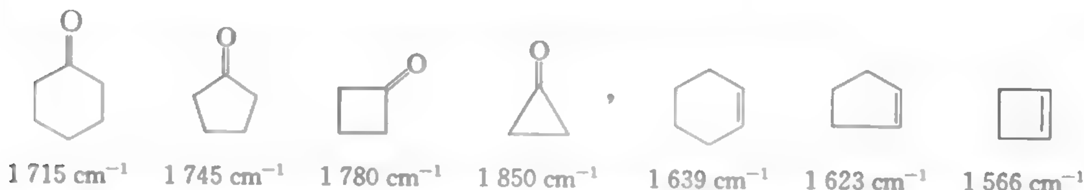


(2) 空间效应

① 空间位阻：空间位阻会破坏共平面性，使共轭体系受到影响，原来因共轭效应处于低频的振动吸收向高频移动。



② 环的张力：环张力增大，环外双键的伸缩振动频率增加，而环内双键的伸缩振动频率下降。



(3) 氢键：氢键的形成使基团的伸缩振动频率向低频移动且吸收峰展宽。分子间氢键受浓度影响；分子内氢键不随浓度变化。

(4) 振动偶合：当两个基团在分子中靠得很近时，相应的特征吸收峰常发生分裂。

例如：甲基 C—H 面内弯曲振动，CH_3—，1 380 cm^{-1}，不发生裂分；$(CH_3)_2CH$，1 385 cm^{-1}，1 370 cm^{-1}，发生裂分；$(CH_3)_3C$—中，1 390 cm^{-1}，1 365 cm^{-1}，裂距较大。

9.1.3 核磁共振氢谱(^1H NMR)

1. 核磁共振的形成

处于外磁场中的物质原子核受到相应频率的电磁波作用时，在其磁能级之间发生的共振跃迁现象。

2. 化学位移的定义

$$\delta=\frac{\nu_{样}-\nu_{标}}{\nu_{标}}\times 10^6 \text{ 或 } \delta=\frac{B_{样}-B_{标}}{B_{标}}\times 10^6$$

式中 δ——化学位移；

$\nu_{样}$、$\nu_{标}$——样品中磁核与标准物中磁核的共振频率；

$B_{样}$、$B_{标}$——样品和标准品中磁核产生共振吸收时的外磁场强度。

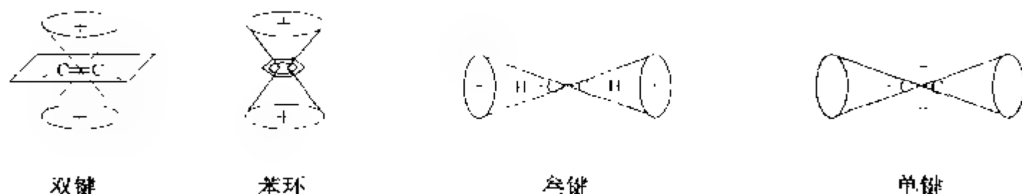
3. 影响化学位移的因素

(1) 诱导效应：吸电子诱导效应越大，共振峰发生在低场。

如：	CH_3F	CH_3OCH_3	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3CH_3	CH_3H	CH_3Li
δ	4.26	3.24	3.05	2.68	0.88	0.2	−1.95

电负性：—F ＞ —OCH_3 ＞ —Cl ＞ —Br ＞ —CH_3 ＞ —H ＞ —Li

(2) 磁的各向异性效应



+：(正)屏蔽区　－：负(或去)屏蔽区

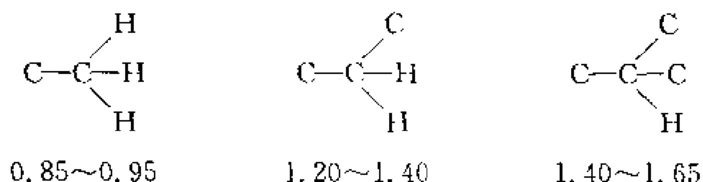
屏蔽区内的质子化学位移移向高场，去屏蔽区内的质子化学位移移向低场。如：乙烯由于质子位于去屏蔽区，与 C_2H_6($\delta = 0.85$) 相比移向低场($\delta = 5.28$)。

① 双键，如 C═C、C═O、C═N 键等，在平面的上下形成正屏蔽区，在平面周围形成负屏蔽。醛基上的氢除位于双键的负屏蔽区，还受相连氧原子强烈电负性的影响，使其共振峰移向更低场，δ 值在 9.4～10.0 处，易于识别。

② 苯环与烯烃类似，在平面的上下形成正屏蔽区，在平面周围形成负屏蔽区，但苯环形成的磁场强度要强得多，因而苯环氢化学位移比烯烃出现在低场，δ 值较大，在 6.0～9.0 之间。

③ 炔烃中，炔氢正好位于正屏蔽区，故共振峰出现在较高场，δ 较小，小于烯氢，一般 1.8～3.0。

④ 与双键、三键相比，单键磁各向异性要弱得多。当烷基相继取代甲基上的氢原子后，剩下氢所受的屏蔽效应即逐渐增大，故 δ 值移向低场。

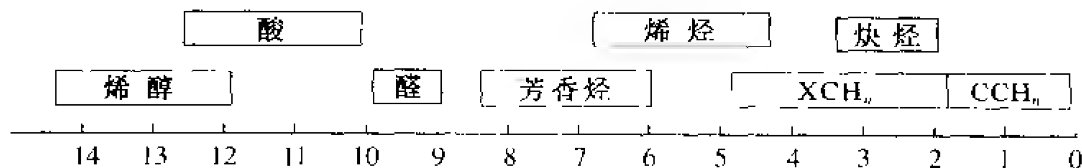


0.85～0.95　　1.20～1.40　　1.40～1.65

(3) 氢键效应：分子内氢键使化学位移移向低场；分子间氢键随测试条件而变化，相应质子的化学位移不固定。

(4) 交换反应：当一个分子有两种或两种以上的形式，且各种形式转化速度不同时，会影响谱图位置和形状。如：环己烷因单键各向异性效应的影响，平伏和直立氢的化学位移相差 0.5，但在常温下测得的谱图只出现一个谱峰，这是因为常温下，环己烷构象快速翻转，平伏和直立氢快速交换；当温度降低到 −89 ℃时，环己烷构象基本固定，可以观察到两个吸收峰。另外，分子中的—OH、—NH_2 等活泼氢可在分子间相互交换。

4. 各类 ^1H 的化学位移分区



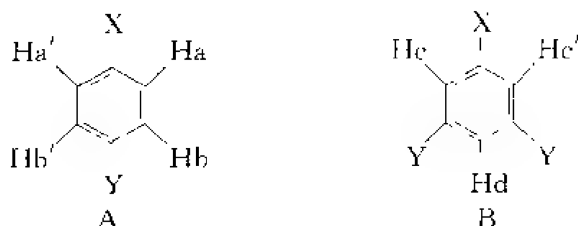
5. 核的等价性

(1) 化学等价

分子中有两个相同的原子或基团处于相同的化学环境时，称它们是化学等价的，化学等价的核具有相同的化学位移值。通过对称性操作可以判断原子或基团的化学等价性。

① 如果两个基团可通过二重旋转轴互换，则它们在同一溶剂中是化学等价的。

如：



Ha 与 Ha'、Hb 与 Hb'、Hc 与 Hc'是化学等价的。

② 如果两个基团是通过对称面互换的，则在非手性溶剂中是化学等价的。

③ 因单键的旋转，—CH_3 上的三个氢或饱和碳原子上的三个相同基团一般说来都是化学等价的，亚甲基或同碳上的两个氢比较复杂，须具体分析。一般情况如下：

a. 固定环上的 >CH_2 两个氢不是化学等价的，如：环己烷或取代环己烷上的 >CH_2；

b. 与手性碳直接相连的 >CH_2 上的两个氢不是化学等价的，化学位移不同；

c. 单键不能快速旋转时，同碳上的两个相邻基团可能不是化学等价的。

如：*N*,*N*-二甲基甲酰胺中的两个甲基因 C—N 单键旋转受阻而不等价，谱图上出现两个信号。但当温度升高，C—N 单键旋转足够快时，它们变成化学等价，在谱图上出现一个单峰。

(2) 磁等价

如果两个原子核不仅化学位移相同(即化学等价)，而且与分子中其他核偶合相同，则这两个原子核是磁等价的，磁等价比化学等价条件更高。

如：上述化合物 A 中 Ha 与 Ha'是磁不等价的，因为 Ha 通过三个键与 Hb 偶合(^3J)，而 Ha'通过 5 个键和 Hb 偶合(^5J)。

如：CH_3CH_2OH 中，—CH_3 上的 3 个质子是化学等价的。同时三个质子与亚甲基的每个质子的偶合常数都相同，所以是磁等价的。

6. ^{1}H NMR 偶合作用的一般规则

(1) 一个(组)磁等价质子与相邻碳上的 n 个磁等价质子偶合，将产生 $n+1$ 重峰。

(2) 一个(组)磁等价质子同时与相邻碳上的两组质子(分别为 m 个和 n 个质子)偶合，如果该两组碳上的质子性质类似的，则将产生 $m+n+1$ 重峰；如果性质不类似，则将产生$(m+1)(n+1)$重峰。

(3) 因偶合作用而产生的多重峰的相对强度，可用二项式$(a+1)^n$ 展开的系数表示，n 为磁等价核的个数。

如：相邻磁等价的核	峰数	强度
1	2	1∶1
2	3	1∶2∶1
3	4	1∶3∶3∶1

(4) 裂分峰组的中心是该组磁核的化学位移。

(5) 磁等价的核相互之间有偶合作用，但没有谱线裂分现象。

7. 偶合常数

(1) 同碳质子偶合常数^2J

同碳质子偶合常数是连接在同一碳原子上的两个磁不等价质子之间的偶合常数。在 sp^2 杂化体系中及构象固定的 sp^3 体系中较为常见。

(2) 邻碳质子偶合常数^3J

邻碳质子偶合常数是相邻碳原子上的两个质子之间的偶合常数。在氢谱中是最为常见和最为重

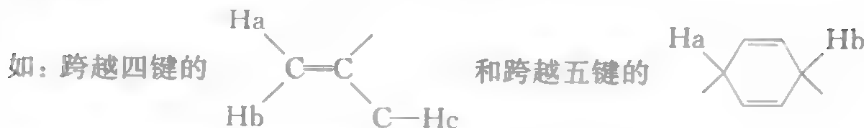
要的一种偶合常数。在 sp^3 体系中，$^3J \approx 7$ Hz。

(3) 远程偶合

远程偶合是指超过三个化学键以上的核间偶合作用。

① 烯丙基型偶合

如：跨越四键的　　和跨越五键的

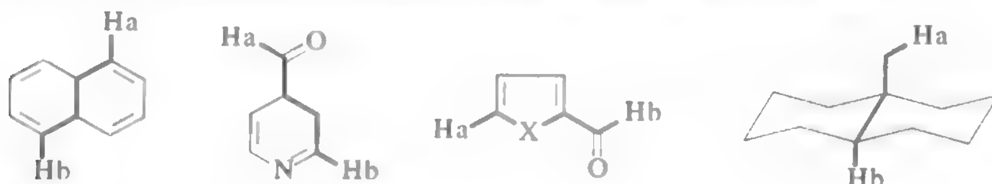


② 芳环和杂芳环上质子偶合

苯环上邻位质子偶合是叁键偶合，间位和对位质子偶合就是跨越四键和五键的远程偶合。其偶合按邻、间、对位的顺序减小：$J_{邻}$ 为 6 ～ 10 Hz，$J_{间}$ 为 1 ～ 3 Hz，$J_{对}$ 为 0 ～ 11 Hz。

③ 折线型远程偶合

下面是几种跨越四键或五键的折线型偶合例子，其偶合常数在 0.4～1 Hz。



9.1.4 核磁共振碳谱(^{1}C NMR)

1. 影响化学位移的因素

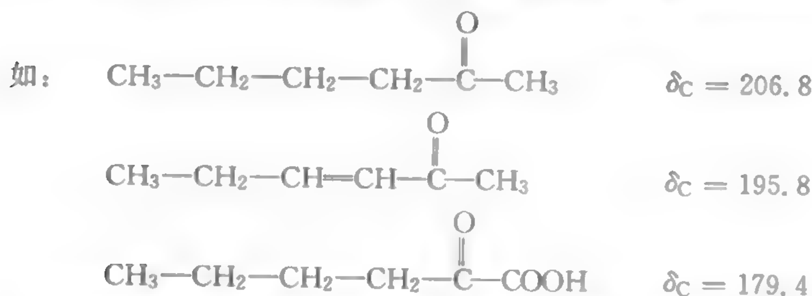
(1) 杂化：碳谱的化学位移受杂化的影响较大，次序基本与^{1}H 平行。

sp^3 杂化	CH_3—	20～100	sp 杂化	—C≡CH	70～130
sp^2 杂化	—CH=CH_2	100～200	sp^2 杂化	C=O	150～220

(2) 诱导效应：电负性基团会使邻近^{13}C 核去屏蔽，基团的电负性越强，去屏蔽效应越大。取代基对 δ_C 的影响随离电负性基团的距离增大而减小，同^{1}H 谱。

(3) 共轭效应和超共轭效应：羰基邻位引入双键或含孤对电子的杂原子(O、N、F、Cl 等)，由于形成共轭体系或超共轭体系，羰基碳上电子密度相对增加，屏蔽作用增大而使化学位移偏向高场。

如：



(4) 取代程度：碳上取代基数目增加，其化学位移向低场的偏移也相应增加。

(5) 构型：构型对化学位移有不同程度影响。烯烃的顺反异构体中烯碳的化学位移相差 1～2，顺式在较高场；与烯碳相连的饱和碳化学位移相差 3～5，顺式也在较高场。

2. 碳谱中几种常见的图谱

(1) 质子噪声去偶谱——定性碳谱

最常见的碳谱，去除^{13}C 和^{1}H 的全部偶合，分子中所有的碳核均表现为单峰，不能定量。每条谱线表示一种类型的碳原子，当谱线数与分子式中碳原子数目相等时，说明分子没有对称性；而当谱线

小于分子式中碳原子时，说明分子中有某种对称性。

(2) 反转门孔去偶谱——定量碳谱

(3) DEPT 谱——确定碳原子的级数

DEPT45 谱　在这类谱图中季碳不出峰，其余的 CH_3、CH_2、CH 均为正峰。

DEPT90 谱　在这类谱图中除 CH 出正峰外，其余碳均不出峰。

DEPT135 谱　在这类谱图中 CH_3 和 CH 出正峰，CH_2 出负峰，季碳不出峰。

3. 各类碳核的化学位移分区

饱和碳原子区（$\delta < 100$）　饱和碳原子若不直接和杂原子(O、S、N、F 等)相连，其化学位移值一般小于 55。

不饱和碳原子区（δ 90 ~ 160）　烯碳原子和芳碳原子在该区域出峰。当其直接与杂原子相连时，δ 可能会大于 160；叠烯的中央碳原子出峰位置大于 160；炔碳原子化学位移范围为 70～100。

羰基和叠烯区（$\delta > 150$）　酸、酯和酸酐的羰基碳原子在 160～180 出峰，酮和醛在 200 以上出峰。

9.1.5　质谱(MS)

1. 质谱定义

将化合物用一定的方式裂解后生成的各种离子按照质荷比的大小排列起来得到的谱图。常用的电离方式有：(1) 电子轰击法(EI)；(2) CI、FI、FD 法(软电离技术)。EI 是最经典、使用最为广泛的电离方式。

2. 质谱中常见的几种离子

一般质谱仪检测的是正离子。在质谱中常见的有分子离子、同位素离子、碎片离子、亚稳离子等。

(1) 分子离子

分子离子的质荷比 m/z 在数值上等于分子的相对分子质量。

分子离子的质量数符合氮规则，即：若化合物中含偶数个 N 原子或不含 N 原子，则分子离子的质量数一定为偶数；若含奇数个 N 原子则分子离子的质量数一定为奇数。

分子离子与其他碎片离子间应具有合理的质量差，人们总结出：分子离子失去 4～14，21～25，37，38 等个原子质量单位的电中性碎片，生成重要的质谱峰是极不可能的。

(2) 同位素离子

Cl、Br、S 等为 A+2 类元素，具有大 2 个原子质量单位的同位素。

① 分子中氯、溴元素的识别和原子数目的确定

含同种元素的多卤素化合物的同位素峰丰度可用 $(a+b)^n$ 二项式展开：

a——轻同位素的丰度

b——重同位素的丰度

n——卤素原子的数目

Cl—— $a=3$，$b=1$

Br—— $a=1$，$b=1$

根据同位素离子的相对丰度可以推断分子中是否含 Cl、Br 等元素以及这些元素的个数。

② 分子中硫、硅原子的识别和数量确定

谱图中出现明显的 $M+2$ 峰，但 $(M+2):M$ 的丰度比远小于 1∶3，则分子中可能含有硫或硅原子。

③ 分子中碳原子数目的确定

$$碳原子上限 = [(M+1)/M]/1.1\%(取整数)。$$

④ 根据同位素确定分子式

确定氯、溴、硫等 A+2 类元素后，扣除其影响，再根据下式，结合相对分子质量、氮规律、价键理论等可确定分子式

$$[(M+1)/M] = 1.1\% n_C + 0.36\% n_N$$

(3) 碎片离子

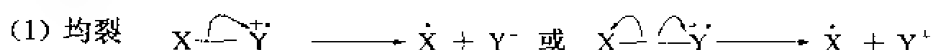
分子发生电离生成分子离子所需能量为 10～15 eV，而电子轰击源的能量为 70 eV，远远高于分子的电离能，因而分子离子具有很大的过剩能量，这个能量使分子进一步断裂化学键，生成各种碎片离子。主要碎片离子的形成与分子的结构有关，故碎片离子提供了分子结构信息。

(4) 亚稳离子

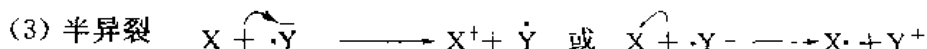
亚稳离子是指电离室中形成的离子在加速电场加速后飞向偏转磁场的过程中发生裂解而形成的离子。在母离子(m_1)、子离子(m_2)和检测到的亚稳离子(m^*)之间存在如下关系：

$$m^* = m_2^2/m_1$$

3. 正离子开裂表示方法

(1) 均裂 

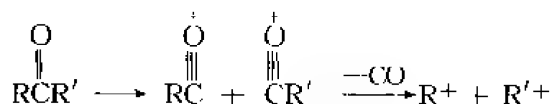
(2) 异裂 

(3) 半异裂 

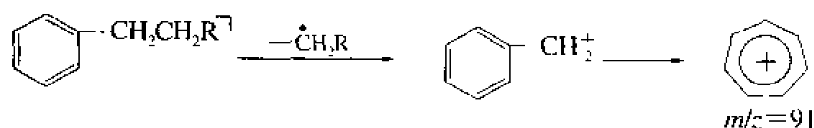
4. 正离子开裂类型

(1) 简单开裂

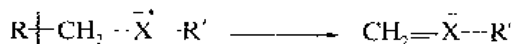
① α 开裂：酯、醛、酮、酸等羰基化合物易发生 α 开裂而生成稳定的碎片离子。



② β 开裂：具有 π 电子的化合物，易发生 β 开裂，生成稳定的碎片离子。



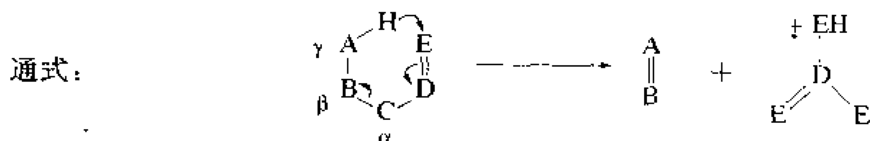
醇、醚、胺、硫醚、硫醇等含杂原子的化合物易发生 β 开裂，生成具有共振结构的稳定的碎片离子。



(2) 重排开裂

① 麦氏重排

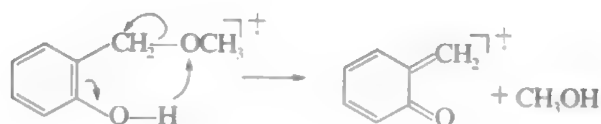
通式：



② 逆狄尔斯-阿尔德重排(RDA)



某些二取代芳香化合物容易发生类似 RDA 重排的反应，而脱去小分子如 CH_3OH、C_2H_5OH、H_2O、NH_3 等。

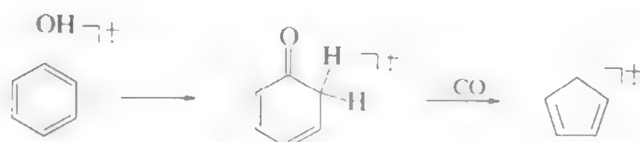


③ 脱去中性小分子的重排

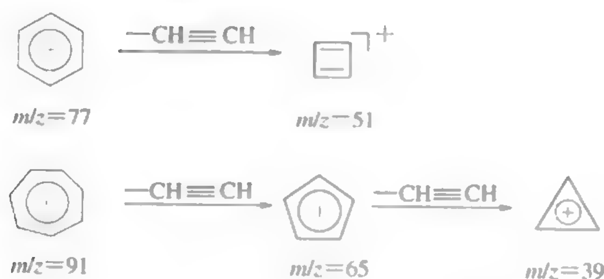
醇类化合物脱水重排形成 M－18 的峰。

卤代烃脱卤化氢形成 M－36 或 M－80 的峰。

酚类及带有环羰基的芳香类化合物容易通过重排开裂而脱去 CO，



芳香环重排脱去炔烃，



所以，91、77、65、39 是含苯环的化合物的特征峰。

9.1.6 元素分析法

元素分析法系用微量定量分析的方法测定分子中 C、H、N 等元素的含量，计算出各原子比和经验式，根据相对分子质量确定分子式。

9.2 历年考研试题精选

9.2.1 选择题

解析此类题要求考生熟练掌握光谱基本理论知识及影响光谱的各种因素。

1. 某化合物质谱图的 $M+2$ 峰约为 M 峰的 1/3，该化合物含有(　　)。

A. 溴　　B. 氯　　C. 硫　　D. 磷

(中山大学 2003 年试题)

[解答] B。氯为 A+2 元素，其重同位素与轻同位素丰度比为 1∶3。

2. $CH_3CH_2COOCH_3$ 的 ^1H NMR 谱中有三组峰，其化学位移 δ 值的大小顺序为(　　)。

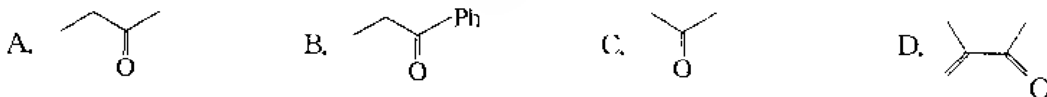
A. $C\boxed{H}_3CH_2 > CH_3C\boxed{H}_2 > OC\boxed{H}_3$　　B. $CH_3C\boxed{H}_2 > OC\boxed{H}_3 > C\boxed{H}_3CH_2$

C. $OC\boxed{H}_3 > CH_3C\boxed{H}_2 > C\boxed{H}_3CH_2$

(中山大学 2002 年试题)

[解答] C。O 的诱导效应大于 C═O，CH_3CH_2 中 $C\underline{H}_3$ 受单键各向异性效应和受 C═O 影响小于—CH_2。

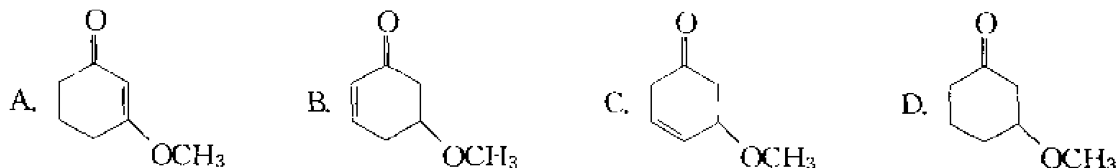
3. 下列四个酮中，其羰基吸收的红外光谱频率最高的是(　　)。



(武汉大学 2006 年试题)

[解答] C。B、D 中因 C═O 与苯环或烯烃双键共轭，吸收频率较 A、C 低；乙基的超共轭效应大于甲基，因而 A 的吸收频率较 C 低。

4. 下列化合物中，紫外吸收光谱的 λ_{max} 最大的是(　　)。



(中山大学 2006 年试题)

[解答] A。A、B 中有含两个双键的共轭结构，λ_{max} 较无共轭结构的 C、D 大；A 的共轭体系中有助色基团—OCH_3，而 B 中 OCH_3 不与共轭体系相连，因而 A 较 B 大。

9.2.2 鉴别题

解析此类题关键在于找出两分子在结构上的不同，再结合各种光谱所能提供的信息进行解题。

利用什么波谱分析法可以区别下列各组化合物，简述原因。

(1) PhCH═$CHCH_2OH$ 和 PhCH═CHCHO；

(2) p-$CH_3CH_2C_6H_4CHO$ 和 p-$CH_3C_6H_4CH_2CHO$。

(华东理工大学 2003 年试题)

[解答]

(1) 可用红外光谱鉴别，原因：前者—OH 在 3 200～3 500 cm^{-1} 处有强而宽的吸收峰；后者—CHO 的羰基在 1 700 cm^{-1} 处有一强吸收峰，在 2 720 cm^{-1} 处有两个弱特征吸收峰。

(2) 可用 ^1H NMR 鉴别，原因：前者 CH_3CH_2—表现为一组三重峰，一组四重峰；后者表现为两组单峰。

9.2.3 简答题

给出化合物 $NCCH_2CO_2C_2H_5$ 的 IR 特征峰和 ^1H NMR 数据(化学位移的大致数值和偶合情况)。

(华东理工大学 2003 年试题)

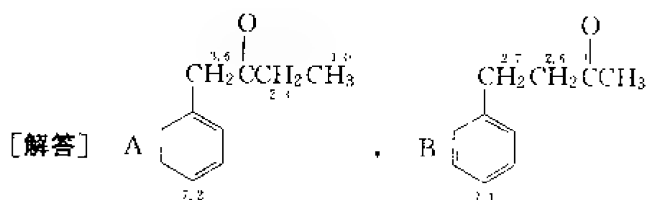
[解答] $NCCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}—OCH_2CH_3$。NC 和 CO 为弱吸电子基团，O 为强吸电子基团。$—CH_2CH_3$ 中甲基和亚甲基为 ^3J 偶合，偶合常数约为 7.0；IR 特征峰：NC- 的吸收为 2 210 cm^{-1} 附近，—COO—的吸收为 1 735 cm^{-1}、1 230 cm^{-1}、1 050 cm^{-1}。

9.2.4 结构推断题

根据光谱数据推断化合物的结构是最为常见的一种题型。解析此类题要求考生对各种光谱知识都要有很好的把握。

1. 化合物 A、B 分子式均为 $C_{10}H_{12}O$。IR 在 1 720 cm^{-1} 处均有强吸收峰，^1H NMR(δ)：A 为 7.2(5H)，3.6(单峰，2H)，2.3(四重峰，2H)，1.0(三重峰，3H)；B 为 7.1(5H)，2.7(三重峰，2H)，2.6(三重峰，2H)，1.9(单峰，3H)。试写出的构造式，并指出 ^1H NMR 化学位移的归属。

(南京工业大学 2004 年试题)

[解答] A  B

不饱和度 $f = 5 > 4$，有苯环；IR 1 720 cm^{-1} 表示有 C＝O；

A：7.2(5H)为苯环单取代；3.6(单峰，2H)为 CH_2；2.3(四重峰，2H)及 1.0(三重峰，3H)为$—CH_2CH_3$；结合化学位移可推断 A 的结构。

B：7.1(5H)为苯环单取代；2.7(三重峰，2H)，2.6(三重峰，2H)为 $CH_2CH_2—$；1.9(单峰，3H)为$—CH_3$；结合化学位移可推断 B 的结构。

2. 化合物 A 质谱中显示 m/z 101，86(最大丰度)，IR 显示 3 000 cm^{-1} 以上及 1 500～2 800 cm^{-1} 没有吸收带，2 800～3 000 cm^{-1} 之间有吸收带，1 200 cm^{-1} 处有一很强的吸收峰，^1H NMR：1.0(t，$J=7$ Hz，9H)，2.4(q，$J=7$ Hz，6H)，给出 A 的结构式。 (浙江大学 2003 年试题)

[解答] $N(CH_2CH_3)_3$。m/z101 说明 $M=101$，分子中含有奇数个 N，m/z 86 说明分子易裂解失去$—CH_3$ 而形成 M－15 峰；IR 在 3 000 cm^{-1} 以上及 1 500～2 800 cm^{-1} 没有吸收带，说明无活泼氢和不饱和结构；^1H NMR：1.0 (t，$J=7$ Hz，9H)，2.4(q，$J=7$ Hz，6H)，表明有 3 个 CH_2CH_3；可推测结构为：$N(CH_2CH_3)_3$。

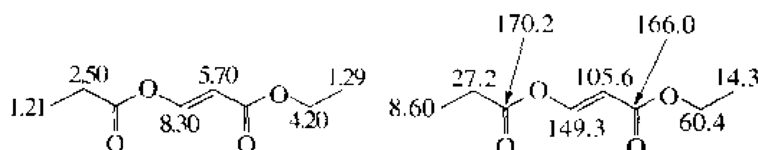
3. 某研究生合成了一化合物，其可能结构如 A～D 所示。请根据下列分析测试数据确定具体是哪一个，并对所有核磁数据(^1H 和 ^{13}C)进行归属。



^1H NMR(270 MHz，$CDCl_3$/TMS)δ：1.21(t，$J=7.8$ Hz，3 H)，1.29(t，$J=7.0$ Hz，3 H)，2.50(q，$J=7.8$ Hz，2 H)，4.20 (q，$J=7.0$ Hz，2 H)，5.70 (d，$J=12.6$ Hz，1 H)，8.30 (d，$J=12.6$ Hz，1 H)；^{13}C NMR(67.5 MHz，$CDCl_3$/TMS)δ：8.60，14.3，27.2，60.4，105.6，149.3，166.0，170.2；HRMS(EI) calcd for $C_8H_{12}O_4[M]^+$：172.073 6，found 172.074 7。

(复旦大学 2005 年试题)

[解答] D。根据分子式不饱和度 $f=3$，分子中含三个双键，A～D均符合；根据[13]C NMR，有8条谱线，分别代表8个碳原子，表明分子中无对称中心，因而排除A、C。根据[1]H NMR，1.21(t，$J=7.8$ Hz，3 H)，2.50 (q，$J=7.8$ Hz，2 H)表示与羰基相连接的为 CH_2CH_3；1.29 (t，$J=7.0$ Hz，3 H)，4.20 (q，$J=7.0$ Hz，2 H)表示与氧相连的为 CH_2CH_3；5.70 (d，$J=12.6$ Hz，1 H)，8.30 (d，$J=12.6$ Hz，1 H)表示位于反式的两个烯氢 CH═CH，故可推断为D结构。[1]H和[13]C归属如下：

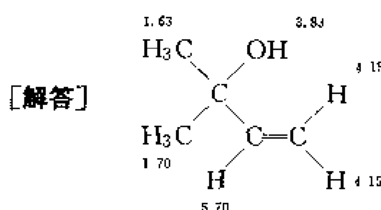


在[1]H的归属中，δ8.30的烯氢化学位移较大，这是由于：羰基的吸电子共轭作用使该质子去屏蔽作用较δ5.7质子大；直接相连的O的供电共轭作用及诱导效应的综合影响使δ8.30质子去屏蔽作用较大，而δ5.7的烯氢去屏蔽较小。根据上述原因可以对两个质子进行归属。在[13]C的归属中，δ166.0的碳核因与双键发生共轭而化学位移较小。

4. 某化合物分子式 $C_5H_{10}O$，IR显示 3 400 cm^{-1} 附近有宽强吸收，1 640 cm^{-1} 处有一中等强度吸收峰。[1]H NMR：5.70(t，$J=7$Hz，1H)，4.15(d，$J=7$ Hz，2H)，3.83(宽峰，1H)，1.70(s，3H)，1.63(s，3H)。请给出该化合物的结构。

(浙江大学2004年试题)

[解答]

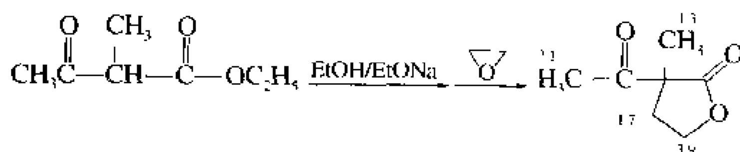


$f=1$，有一个双键或一个环；IR 3 400 cm^{-1} 附近的宽强吸收表明有—OH，[1]H NMR 3.83(宽峰，1H)也证实了这一点；1 640 cm^{-1} 有一中等强度吸收峰表明有 -C═C—；[1]H NMR 5.70(t，$J=7$ Hz，1H)，4.15(d，$J=7$ Hz，2H)表明其取代类型为—CH═CH_2；[1]H NMR 1.70(s，3H)，1.63(s，3H)表明有两个—CH_3；计算剩余结构单元为 >C<。故该结构具有下述结构单元：—OH、—CH═CH_2，—CH_3，—CH_3，>C<；连接结构单元只可能有一种结构。

5. 化合物 $CH_3COCHMeCOOEt$ 在 EtOH－EtONa 中处理后加入环氧乙烷，得到一化合物 A($C_7H_{10}O_3$)。A的红外光谱在 1 745 cm^{-1} 和 1 715 cm^{-1} 处有两个强吸收峰；氢核磁共振谱表明化合物A有四组不同化学环境的氢质子信号，$\delta=1.3$(s，3H)，$\delta=1.7$(t，2H)，$\delta=2.1$(s，3H)，$\delta=3.9$(t，2H)。写出有关的反应式及产物的结构，并对化合物A的核磁共振氢谱进行归属。

(华中科技大学2004年试题)

[解答]

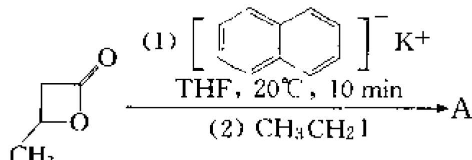


A的不饱和度 $f=3$。从 1 745 cm^{-1} 和 1 715 cm^{-1} 说明有两个 C═O。[1]H NMR表明有四种不同的氢核，$\delta=1.3$(s，3H) 为—CCH_3；$\delta=2.1$(s，3H) 为—CH_3，且与羰基相连；$\delta=1.7$(t，2H) 为—CH_2CH_2—；$\delta=3.9$(t，2H) 为—CH_2CH_2—，且与氧相连。故A中具有如下碎片：两个 C═O、两个—CH_3、—CH_2CH_2O—。剩余一个C、一个不饱和度，表明有一个环。对比 $CH_3COCHMeCOOEt$ 可以发现 -CH_2CH_3 消失。连接上述结构碎片可以推断A的结构。

6. 某无色有机化合物是一种重要的有机合成试剂，不溶于水，能与醇和醚混溶，沸点 208～210 ℃。元素分析确定其分子式为 $C_5H_7NO_2$。MS 数据如下：m/z：113[M]$^+$，68(基峰)。IR 谱在 2 250 cm^{-1}附近有一中等强度的尖锐吸收，1 750 cm^{-1}和 1 200 cm^{-1}附近有强吸收。^{1}H NMR ($CDCl_3$/TMS)谱数据如下：δ = 1.4(t, 3H)，3.5(s, 2H)，4.3(q, 2H)。请推导该化合物的结构，并对以上谱学数据进行归属。（复旦大学 2003 年试题）

[解答] $CH_3CH_2OC(=O)-CH_2CN$。$f = 3$，m/z：113[M]$^+$，分子含有一个氮原子；IR 谱 2 250 cm^{-1}处的吸收峰示有 CN 存在；1 750 cm^{-1}和 1 200 cm^{-1}附近的强吸收峰表明有酯基—COO—；δ = 1.4(t, 3H)，4.3(q, 2H)表明有 (O)CH_2CH_3 基团，3.5(s, 2H)为—CH_2—。

7. 某同学先用萘钾处理β-丁内酯，再与碘乙烷作用，得到分子式为 $C_6H_{10}O_2$ 的液体有机化合物 A。



请根据下列测试结构确定 A 的结构，并对所有的谱学数据进行归属。^{1}H NMR ($CDCl_3$/TMS) δ：1.31 (t, J = 7 Hz, 3 H)，1.88 (d, J=6 Hz, 3 H)，4.20 (q, J=7 Hz, 2 H)，5.85 (d, J= 14 Hz, 1 H)，6.9～7.2(m, 1 H)；IR (capiliary cell, cm^{-1})：3 040 (w)，1 740 (s)，1 660 (m)，1 185 (s)；MS m/z (relative intensity)：69 (100)，99 (30)，114 (2, M$^+$).

[解答] （结构式：$CH_3CH_2O-C(=O)-CH=CH-CH_3$，反式；1.31、4.20、5.85、6.9～7.2、1.88 分别标注）。根据 IR，3 040 (w)，1 660 (m)可以推断分子中有烯烃双键；1 740 (s)可推断有C═O。根据^{1}H NMR，1.31 (t, J = 7 Hz, 3 H)，4.20 (q, J =7 Hz, 2 H)可以推断有 CH_2CH_3单元，且与电负性基团 O 相连接；5.85 (d, J = 14 Hz, 1 H)，6.9～7.2 (m, 1 H)表示为反式烯烃上的两个质子 CH═CH；1.88 (d, J = 6 Hz, 3 H)，表示有 CH_3 单元与烯烃 CH 连接。因而分子中有如下结构单元：OCH_2CH_3、CH_3、反式CH═CH、C═O。计算各基团相对分子质量和为 114，与实验结果相符。连接上述结构单元得到 A 的结构。MS 中 m/z=99 的峰为：（O^+═C… 结构：$\cdot O-C(=O)-CH=CH-CH_3$）；m/z=69 的峰为（$O^+≡C-CH=CH-CH_3$ 结构）。

8. 给出化合物 A、B、C 的结构和反应过程并对各个谱学数据的归属给以说明：

A 的分子式 $C_{10}H_{16}$，经酸性 $KMnO_4$ 加热氧化后所得的产物 B 再与重氮甲烷反应得到 C。C 的光谱数据为^{1}H NMR δ_H：3.68(6H, s)，1.90(4H, q, J=7 Hz)，0.77(6H, t, J=7 Hz)；^{13}C NMR δ_C：8.1(q)，24.8(t)，51.7(q)，58.3(s)，171.7(s)；IR：1 730 cm^{-1}。

（华东理工大学 2004 年试题）

[解答] A. 4,4-二乙基环己烯（$(CH_3CH_2)_2C<$ 环己烯）　B. $(CH_3CH_2)_2C(COOH)_2$　C. $(CH_3CH_2)_2C(COOCH_3)_2$。IR：1 730 cm^{-1}表明有—CO—；^{1}H NMR 1.90(4H, q, J=7 Hz)，0.77(6H, t, J=7 Hz)为两个—CH_2CH_3；3.68(6H, s)为两个—CH_3 且与氧相连。^{13}C NMR δ_C：8.1(q)，24.8(t)，51.7(q)，58.3(s)，171.7(s)可以推断分别属于下属基团：2 个—CH_3、2 个—CH_2—、2 个 CH_3(与氧相连)、季碳、羰基碳(不可能为酮或醛)。连接上述结构单元可以推得 C 的结构。

9.3 本章重点与难点回顾

本章的重点和难点在于：(1) 电子效应、空间效应、溶剂效应、氢键等因素对各类光谱的影响，并将其用于解题；(2) 各种基团的谱图特征；(3) 结合各种谱学数据，尤其是红外光谱和核磁共振解析化合物结构。

9.3.1 λ_{max}比较

共轭体系、助色团、烷基取代、环外双键、同环双烯均对共轭烯烃及 α，β 不饱和羰基化合物的λ_{max}有影响。共轭体系、同环双烯影响较大，而烷基、环外双键较小，助色团影响须视具体助色团而定，通常 RS— > RN— > RO—。共轭体系越大，λ_{max}越大；共轭体系中取代基越多，λ_{max}也越大。

9.3.2 红外光谱的重点和难点

(1) 各种基团的吸收频率和吸收特征

基团的吸收频率是红外光谱最重要的特点，必须牢固掌握。同时必须综合吸收峰强度和峰形来分析。因而在解析红外光谱时，要同时注意红外吸收峰的位置(吸收频率)、强度和峰形。例如，羰基的吸收峰比较强，如果在 1 680～1 780 cm^{-1}有吸收峰，但其强度很低，并不表明分子中有羰基，而是说明该化合物中存在少量含有羰基的杂质。醇缔合 —OH 在 3 200～3 600 cm^{-1}处表现为强而宽的峰。

在解析时还应注意综合同一基团的几种吸收峰来分析。如：羰基化合物羧酸、醛、酮，除在 1 680 cm^{-1}～1 780 cm^{-1}有一强的吸收峰外，还须根据其他吸收峰才能判断。羧酸缔合的羟基 ν_{O-H}在2 500～3 200 cm^{-1}产生的宽峰是其最主要的特征，酯基在 1 250 cm^{-1}、1 050 cm^{-1}具有特征吸收峰；醛基在 2 720 cm^{-1}有两个弱特征的 ν_{C-H}峰。根据这些特征才可确定具体的官能团。

以 3 000 cm^{-1} 为界，可判断化合物是饱和的还是不饱和的，芳烃、烯烃、炔烃的 ν_{C-H} 在 3 000 cm^{-1} 以上，而烷烃的 ν_{C-H}在 3 000 cm^{-1}以下。

(2) 电子效应、共轭效应、空间位阻等因素对吸收频率的影响。

(3) 根据指纹区的吸收特征判断烯烃及苯环的取代类型(表 1，表 2)。

表 1 芳香化合物不同取代类型吸收频率

取代类型	结构式	吸收频率(cm^{-1})	峰强度
单取代苯(5 个相邻 H)	苯环—R′	770～730 710～690	很强 强
邻二取代苯(4 个相邻 H)	苯环(邻位 R′、R″)	770～735	很强
间二取代(3 个相邻 H)(1 个孤立 H)	苯环(间位 R′、R″)	810～750 725～680 900～860	很强 中至强 中
对二取代(2 个相邻 H)	苯环(对位 R′、R″)	860～800	很强

表 2 脂肪族化合物 CH 面外弯曲振动区

链烯烃类型	波数(cm^{-1})	峰强度
RCH═CH$_2$	990，910	强
RCH═CHR′(顺)	690	中至强
RCH═CHR′(反)	970	中至强
R$_2$C═CH$_2$	890	中至强
R$_2$C═CHR	840～790	中至强

[例 1] 化合物C($C_{10}H_{14}O$)能溶于NaOH水溶液，但不溶于$NaHCO_3$水溶液，当用溴水处理时，生成$C_{10}H_{13}BrO$，C的IR在3 000～4 000 cm^{-1}处有一宽吸收峰，在830 cm^{-1}处有一吸收峰，C的^1H NMR数据：1.3(s,9H)，4.90(s)，7.0(m)，推测C的结构，并写出反应方程式。

（青岛科技大学 2003 年试题）

[解答] （苯环，1位 OH，4位 $C(CH_3)_3$），根据830 cm^{-1}可以确定为苯环对位二取代。

[例 2] 化合物$C_6H_{12}O_2$在1 740 cm^{-1}、1 250 cm^{-1}、1 060 cm^{-1}有强的红外吸收峰。在2 950 cm^{-1}以上无红外吸收。核磁共振谱图上有两个单峰$\delta = 3.4(3H)$，$\delta = 1.0(9H)$。请写出该化合物的结构式。

（青岛科技大学 2000 年试题）

[解答] $(CH_3)_3C\overset{O}{\overset{\|}{C}}—OCH_3$，1 740 cm^{-1}为羰基（C=O）吸收，1 250 cm^{-1}、1 060 cm^{-1}映证其为酯羰基。在2 950 cm^{-1}以上无红外吸收说明无不饱和氢。

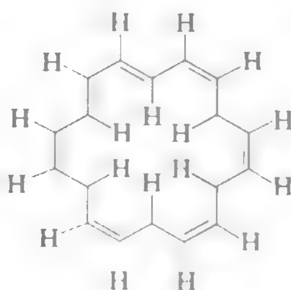
9.3.3 核磁共振氢谱的重点和难点

(1) 各种因素(电子效应、磁的各向异性效应、氢键、交换反应等)对^1H NMR的影响。

(2) 偶合裂分规律的应用。

(3) 各类氢核的化学位移。

[例 1] 预测下面的化合物各质子共振峰的化学位移大小的次序，并说明理由。



（中山大学 2004 年试题）

18个氢，其中12个在环外，因受到强烈的去屏蔽作用，δ值7～9；另外6个氢在环内，受到高度的屏蔽作用，其δ值大大减小。故$\delta_{环外氢} > \delta_{环内氢}$。

[例 2] 对甲基苯胺的^1H NMR谱中，出现在δ 4.0处的一个单峰在加入重水后再次测定时消失，表明此峰代表(　　)吸收峰。

A. 氨基　　B. 甲基　　C. 苯环

（中山大学 2002 年试题）

[解答] A。因为氨基上的活泼氢与重水发生交换而消失。

[例 3] 分子式为$C_{10}H_{12}O_2$的化合物，其红外光谱有3 012、2 900、1 735、1 600 cm^{-1}等吸收峰。其核磁共振氢谱为$\delta = 1.3$(三重峰,3H)，$\delta = 2.4$(四重峰,2H)，$\delta = 5.1$(单峰,2H)，$\delta = 7.3$(单峰,5H)。写出化合物的构造式，并归属核磁峰。

（江南大学 2003 年试题）

[解答] $C_6H_5—\overset{5.1}{CH_2}O\overset{O}{\overset{\|}{C}}—\overset{2.4}{CH_2}\overset{1.3}{CH_3}$，$f = 5$，有苯环，结合$\delta = 7.3$(单峰,5H)为苯环单取代；IR 1 735 cm^{-1}

为羰基 —CO— ；根据裂分规律 δ＝1.3（三重峰，3H），δ＝2.1（四重峰，2H）应为 $-CH_2CH_3$；δ＝5.1（单峰，2H）不裂分，为 $-CH_2-$；剩余碎片为：—O—。故该化合物有结构碎片：$-CH_2-$、—CO—、$-CH_2CH_3$、C_6H_5-，结合电子效应的影响 δ＝5.1 的 $-CH_2-$ 直接与氧相连，且与苯环相连；$-CH_2CH_3$ 与羰基相连。

9.3.4 元素分析法确定分子式

［例］ 有一未知物经元素分析：C，68.13%；H，13.72%；O，18.15%，测得相对分子质量为 88.15。与金属钠反应可放出氢气；与碘和氢氧化钠溶液反应，可产生碘仿。该未知物的核磁共振谱在 δ＝0.9 处有一个二重峰(6H)；在 δ＝1.1 处有一个二重峰(3H)；在 δ＝1.6 处有一个多重峰(1H)；在 δ＝2.6 处有一个单峰(1H)；在 δ＝3.5 处有一个多重峰(1H)。试推测该未知物的结构并对谱图中的各峰作一说明。

（华中科技大学 2002 年试题）

$$C:H:O=\frac{68.13}{12}:\frac{13.72}{1}:\frac{18.15}{16}$$
$$=5.67:13.72:1.12\approx 5:12:1$$

化合物实验式为 $C_5H_{12}O$，结合相对分子质量可确定化合物分子式为 $C_5H_{12}O$。确定分子式后继续推断，可得该化合物结构：$(\overset{0.9}{CH_3})_2\overset{1.6}{C}H\overset{3.5}{C}H(\underset{2.6}{OH})\overset{1.1}{C}H_3$。

若只知道其中两种或几种元素的分析结果，也可以推导化合物中这两种或几种元素的原子个数比。

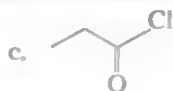
9.4 习　题

9.4.1 选择题与填空题

1. 红外光谱中化合物 a、b、c 的羰基伸缩振动频率的大小次序为（　　）。

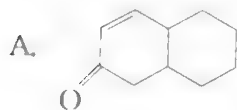
a. 

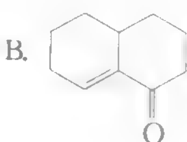
b. 

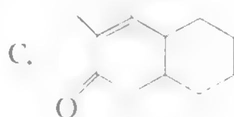
c. 

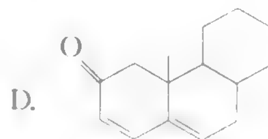
（南京工业大学 2006 年试题）

2. 比较下面四个化合物 UV 吸收带的波长最大的是（　　）。

A. 

B. 

C. 

D. 

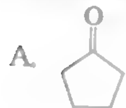
（中山大学 2003 年试题）

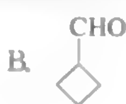
3. 化合物 HO—⟨环己基⟩—异丙基 应有的 ^1H NMR 信号峰（　　）。

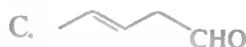
A. 10 组　　B. 9 组　　C. 8 组　　D. 7 组
E. 6 组

（四川大学 2005 年试题）

4. 某化合物的分子式为 C_5H_8O，其红外光谱在 1 680～1 620 cm^{-1}、1 740～1 720 cm^{-1}、2 720 cm^{-1} 处均有特征吸收峰，其结构式为（　　）。

A. 

B. 

C. 

D. 

（武汉大学 2006 年试题）

5. 一取代苯环在^{13}C NMR的芳香区域出现(　　)个峰。
   A. 6个　　B. 3个　　C. 4个　　D. 2个
   E. 1个单峰和一个双峰

（中山大学2006年试题）

6. 2,4-二甲基-3-戊酮在电子轰击质谱中的主要碎片离子峰有(　　)。
   A. 86　　B. 44　　C. 71　　D. 56

（中山大学2006年试题）

7. 丁二酸$HOOCCH_2CH_2COOH$的^1H NMR谱图上,下列哪一种可能性最大?(　　)。
   A. 两组单峰,面积1∶2　　B. 一个单峰,一个三重峰,面积1∶2
   C. 两组三重峰,面积1∶2　　D. 一个单峰,一个多重峰,面积1∶2

（湖南大学2003年试题）

8. 在溴代烃的质谱图中,由于同位素峰的强度与该同位素的丰度有关,其分子离子峰M和M+2处的峰强度比例为(　　)。
   A. 2∶1　　B. 1∶1　　C. 1∶2　　D. 1∶3

（武汉大学2006年试题）

9. 下列化合物中,羰基IR吸收频率最低的是(　　)。
   A. CH_3COCH_3　　B. CH_3CHO　　C. CH_3COCl　　D. $CH_2{=}CHCOCH_3$

（郑州大学2006年试题）

10. 下面化合物中所标出的质子其^1H NMR化学位移从低场到高场的顺序为(　　)。

$CH_3-COOCH_2-CH_2-CH_3$（标出质子依次为A.、B.、C.、D.）

（中山大学2003年试题）

11. 下列化合物中,^1H NMR谱中仅有一个单峰的是(　　)。
   A. H_2C-CH_2（环氧乙烷,O桥连两个C）　　B. $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$
   C. □（环丁烷）　　D. $(H_3C)HC{=}CH(CH_3)$（H₃C与CH₃位于双键两侧反式）

（江南大学2003年试题）

12. 在下列碳氢键中,在红外光谱图上波数最大的是(　　)。
   A. $\equiv CH$　　B. $-CH_2-H$　　C. $=CH-H$　　D. 苯环—H

（四川大学2003年试题）

13. 比较下列化合物C═C对称伸缩振动在红外光谱中的强度大小(　　)。
   A. $H_2C{=}CH_2$　　B. $(C_2H_5)_2C{=}CH_2$
   C. $C_2H_5CH{=}CH_2$　　D. $C_2H_5CH{=}CHC_2H_5$

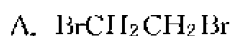
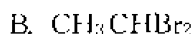
（中山大学2003年试题）

9.4.2 鉴别题

1. 用^1H NMR谱的方法鉴别以下化合物。
   A. $CH_3CH_2CH_2CH_3$　　B. $CH_3CH(CH_3)_2$

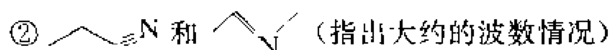
（武汉化工学院2003年试题）

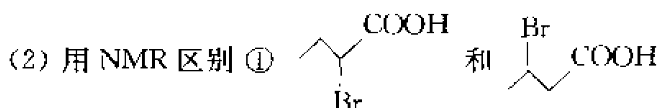
2. 用^1H NMR谱的方法鉴别以下化合物。

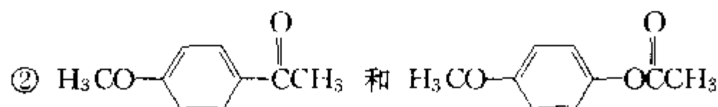


（武汉化工学院2003年试题）

3. 用指定波谱技术区别化合物。

(1) 用红外区别 ①


②

（指出大约的波数情况）

(2) 用NMR区别 ①


②


（指出大约的化学位移值） （复旦大学1999年试题）

4. 如何利用^1H NMR谱鉴别下列异构体？

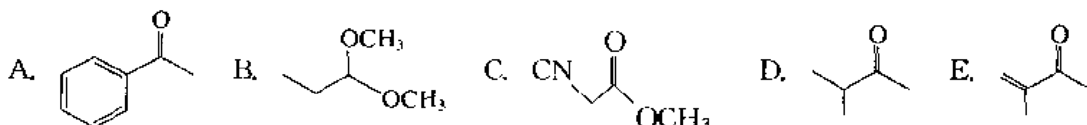



（华东理工大学2002年试题）

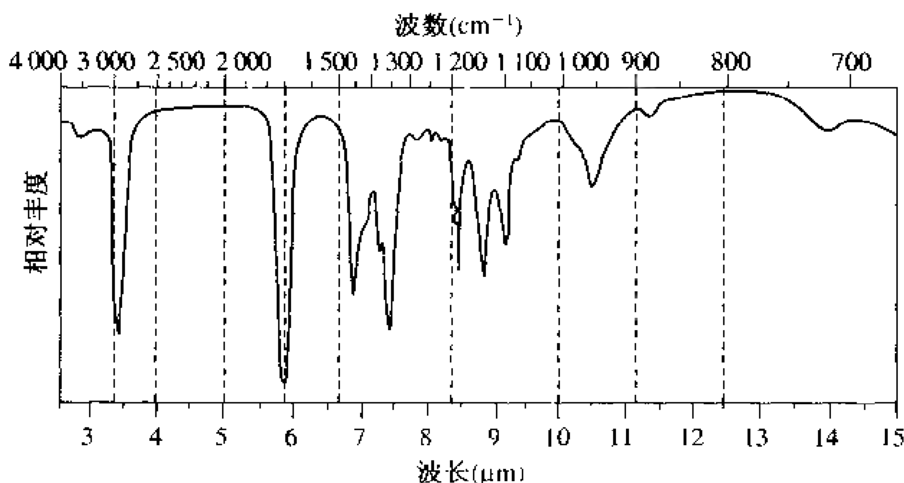
5. 如何用IR光谱区别环己醇和环己酮？ （四川大学2004年试题）

9.4.3 简答题

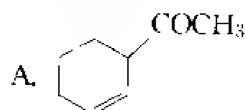
1. 下面哪个化合物的结构与下面红外光谱一致？说明理由。

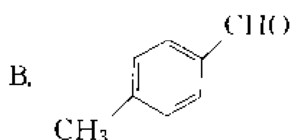


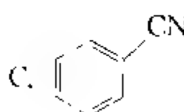
（中山大学2005年试题）

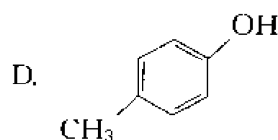


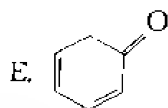
2. 一个化合物IR的特征吸收峰为：3 030，2 930，2 820，2 720，1 715，1 580，1 400，1 380，789，752，705 cm^{-1}，其结构式是下列结构中哪一个，为什么？

A. 

B. 

C. 

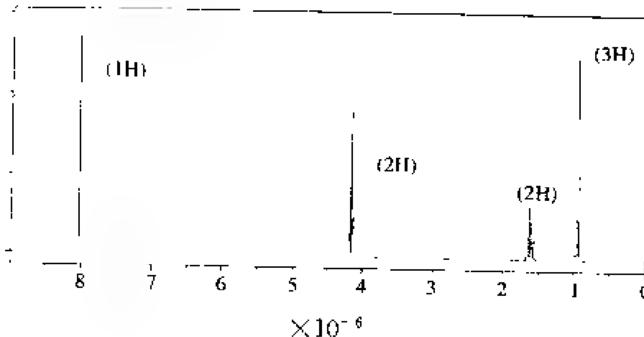
D. 

E. 

（中山大学 2006 年试题）

9.4.4 结构推断题

1. 根据光谱数据给出化合物的结构。
   化合物 A，分子式 C_9H_{12}，δ_H：7.25(5H，m)，2.90(1H，7 重峰，$J=7$ Hz)，1.22(6H，d，$J=7$ Hz)，对谱学数据给以说明。（华东理工大学 2002 年试题）
2. 结构推导。某无色有机液体化合物，具有类似茉莉清甜的香气，在新鲜草莓中微量存在，在一些口香糖中也有使用。MS 分析得到分子离子峰为 164，基峰 m/z 为 91；元素分析结果如下：C(73.15%)，H(7.37%)，O(19.48%)；其 IR 谱中在约 3 080 cm^{-1}有中等强度的吸收，在约 1 740 cm^{-1}及约 1 230 cm^{-1}有强的吸收；^{1}H NMR 数据如下：δ~7.20(5H，m)，5.34(2H，s)，2.29(2H，q，$J=7.1$ Hz)，1.14(3H，t，$J=7.1$ Hz)。该化合物水解产物与 $FeCl_3$ 水溶液不显色。请根据上述有关数据推导该有机物的结构，并对 IR 的主要吸收峰及的化学位移进行归属。
   （复旦大学 2004 年试题）
3. 化合物 A 是一种酯，分子式为 $C_4H_8O_2$，其核磁共振谱图如右图所示。试推测 A 的构造。（大连理工大学 2005 年试题）



4. 某化合物 A，分子式 $C_{10}H_{12}O$，与羟胺和苯肼都呈正反应，它的光谱数据如下：IR 谱(cm^{-1})：1 680，758，690；NMR 谱($\delta_H(\times10^{-6})$)：7.5～7.9 (5 H，多重峰)，2.8 (2 H，三重峰)，1.6(2 H，多重峰)，0.9(3 H，三重峰)，试推出 A 的结构式。
   （兰州大学 2005 年试题）
5. 化合物 A($C_5H_6O_3$)，按 IR 的特征吸收峰(cm^{-1})为：1 755，1 820；其^{1}H NMR 谱的化学位移 $\delta\times10^{-6}$在：2.0 (q，2 H)，2.8(t，4 H)。A 用 CH_3ONa- CH_3OH 处理，再酸化得化合物 B，B 的 IR 吸收峰(cm^{-1})为：1 740，1 710，2 500～3 000，它的^{1}H NMR 谱的化学位移 $\delta(\times10^{-6})$为：3.8(s，3 H)，13(s，1 H)和另外 6 个质子吸收峰。B 与氯化亚砜反应得化合物 C，C 的 IR 吸收峰(cm^{-1})为：1 735，1 785；C 在喹啉中用 H_2/Pd - $BaSO_4$ 催化氢化得 D，D 在 IR 谱中的特征吸收峰(cm^{-1})为：1 725，1 740。请推测 A～D 的结构。
   （清华大学 2005 年试题）
6. 分子式为 $C_3H_6Cl_2$ 的四种同分异构体的核磁共振谱数据如下：A $\delta=2.4$(单峰，6H)。B $\delta=1.2$(三重峰，3H)，$\delta=1.9$(多重峰，2H)，$\delta=5.8$(三重峰，1H)。C $\delta=1.4$(二重峰，3H)，$\delta=3.8$(二重峰，2H)，$\delta=4.3$(六重峰，1H)。D $\delta=2.2$(五重峰，2H)，$\delta=3.7$(三重峰，4H)。写出它们的结构。
   （浙江大学 2004 年试题）
7. 化合物 A 分子式为 $C_4H_5O_2Br$，氢谱化学位移在 6.98，6.29 和 3.88，面积比为 1：1：3，它没有顺反异构体。A 有两个同分异构体 B 和 C，B 和 C 互为顺反异构体，它们的水溶液都不显酸性。试

写出 A、B 和 C 的结构式。（清华大学 2005 年试题）

8. 某化合物 A($C_{10}H_{14}O$)能溶于 NaOH 溶液，但不溶于 $NaHCO_3$ 溶液，它与溴水作用生成一种对称二溴衍生物 B($C_{10}H_{12}Br_2O$)，A 的 IR 波谱在 3 250 cm^{-1} 和 831 cm^{-1} 处有吸收峰，它的 ^1H NMR 波谱为：δ—1.3(9 H，单峰)，δ—4.9(1H，单峰)δ—7.6(4 H，多重峰)，试写出化合物 A 和 B 的构造式。（华南理工大学 2005 年试题）

9. 某化合物 A 为无色液体，是由化合物 B 与二甲胺反应而得。将该反应产物进行减压蒸馏纯化，收集点 43～45 ℃/11 mmHg 的化合物 A 样品进行分析。

质谱分析得到其离子分子峰为 m/z 131m/e；

元素分析结果如下：C(54.98%)，H(9.99%)，N(10.68%)，O(24.53%)；

A 的 IR 在 1 730 cm^{-1} 处有一强吸收峰；

A 的 ^1H NMR 的数据如下：δ_H($CDCl_3$/TMS)为 1.3(t，3H，J=7.2 Hz)，2.4(s，6H)，3.2(s，2H)，4.2(q，2H，J=7.2 Hz)。

请根据以上数据推导出化合物 A、B 的结构，并对 A 的 ^1H NMR 进行归属。（复旦大学 2002 年试题）

10. 化合物(A)分子式为 $C_3H_6Br_2$，与 NaCN 反应生成(B)$C_5H_6N_2$；(B)酸性水解生成(C)，(C)于乙酸酐共热生成(D)和乙酸；(D)的 IR 在 1 820 cm^{-1}，1 755 cm^{-1} 处有强吸收，NMR，δH：2.0(多重峰，2 H)，2.8(三重峰，4 H)。请推测(A)，(B)，(C)，(D)的构造式，并标明各吸收峰的归属。

（南京工业大学 2006 年试题）

11. 根据表中每个化合物的分子式和 IR、^1H NMR 的数据，判断其结构。

分子式	$C_{10}H_{14}O$	$C_8H_{11}N$	C_5H_8O
IR：υ(cm^{-1})	3 350，1 600，1 490，710，690	3 400，1 500，740，690	1 780
^1H NMR：δ	1.1(s,6 H)，1.4(s,1 H)，2.7(s,2 H)，7.2(5 H)	1.4(s,1 H)，2.5(s,3 H)，3.8(s,2 H)，7.3 (s,5 H)	1.1(s,6 H)，2.2(s,2 H)
结构式			

（四川大学 2005 年试题）

12. 化合物 A 和 B 互为同分异构体，分子式为 C_9H_8O，它们的 IR 谱在 1 710 cm^{-1} 左右都有强吸收峰。A 和 B 经 $KMnO_4$ 热氧化都得到邻苯二甲酸，它们的谱数据如下：

A：δ7.3(多重峰，4 H)，3.4(单峰，4 H)×10^{-6}

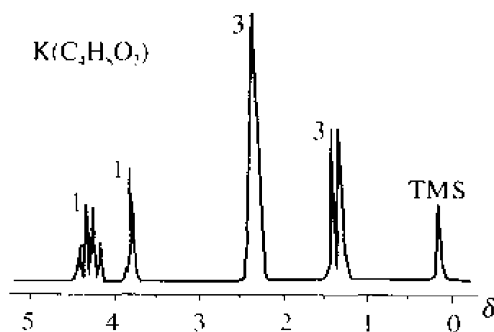
B：δ7.5(多重峰，4 H)，3.1(三重峰，2 H)，2.5(三重峰，2H)×10^{-6}

试推测 A，B 的结构并归属各峰。（南京工业大学 2005 年试题）

13. 分子式为 $C_6H_{12}O_3$，在 1 710 cm^{-1} 处有强吸收峰，和碘的氢氧化钠溶液作用生成黄色沉淀，与 Tollens 试剂作用无银镜产生，和稀 H_2SO_4 作用后所生成的化合物与 Tollens 试剂作用有银镜产生。该化合物 ^1H NMR谱为 δ：2.1(单峰，3H)；2.6(双峰，2H)；3.2(单峰，6H)；4.7(叁峰，1H)，写出化合物的结构式。

（青岛科技大学 1999 年试题）（四川大学 2002 年试题）

14. 化合物 K($C_4H_8O_2$)IR 在 1 720 cm^{-1}，3 600～3 200 cm^{-1} 有特征吸收峰，^1H NMR 谱图如下，写出 K 的结构式。（南开大学 2002 年试题）



第 14 题

15. 化合物(A)的分子式为 $C_9H_{10}O$,不能进行碘仿反应,IR 谱表明,1 690 cm^{-1}处有一强吸收峰,NMR 谱表明 $\delta=1.2\times10^{-6}$(三重峰,3H);$\delta=3.0\times10^{-6}$(四重峰,2 H);$\delta=7.7\times10^{-6}$(多重峰,5 H)。请写出(A)的结构式。 (华南理工大学 2005 年试题)

16. 化合物 A($C_{10}H_{18}O_3$)用碱水解后酸性条件下放出 CO_2 得 B($C_7H_{14}O$),B 可与羰基试剂反应,也可与 I_2/OH^- 作用生成 CHI_3。A 的 IR 在 1 710 cm^{-1} 和 1 710 cm^{-1} 有强特征吸收峰,A 的 ^1H NMR 谱如图。写出 A 和 B 的结构式。 (南开大学 2004 年试题)

第 16 题

17. 某化合物,分子式为 $C_6H_{12}O_2$,其^1H NMR 谱为:

δ	峰面积比	信号类型
1.2	6	单峰
2.2	3	单峰
2.6	2	单峰
4.0	1	单峰

此化合物与金属钠作用放出氢气,也可与 2,4-二硝基苯肼反应生成黄色沉淀,但不易氧化,用 IR 谱测定,在 1 700 cm^{-1}处有吸收峰,试推出其结构。 (浙江工业大学 2000 年试题)

18. 根据下述 NMR 谱推测 $C_5H_{10}Br_2$ 的结构,a ________ b ________ c ________。

(a) δ 1.0(单峰,6H),δ 3.4(单峰,4H)

(b) δ 0.9(二重峰,6H),δ 1.5(多重峰,1H)
δ 1.85(三重峰,2H),δ 5.3(二重峰,1H)

(c) δ 1.0(二重峰,6H),δ 1.75(多重峰,1H)
δ 3.95(二重峰,2H),δ 4.7(四重峰,1H) (中国石油大学 2002 年试题)

19. 试推测下列化合物的结构。

1) 化合物 A,$C_8H_8O_2$

^1H NMR:δ 3.87(3H, s), 7.02(2H, d), 7.87(2H, d), 9.87(1H, s)

IR:1 711 cm^{-1}

2) 化合物 B

^1H NMR:δ 2.77(1H, q), 3.12(1H, t), 3.83(1H, d), 7.28(5H,芳香 H)

M^+ 120, IR:1 180 cm^{-1} (复旦大学 1999 年试题)

20. 化合物 A($C_8H_{10}O_2$),其 IR 吸收峰(cm^{-1})为 3 300(宽),2 900,1 500,1 050,810~830;NMR 谱为:3.6(单峰,1H),3.8(单峰,3H),4.5(单峰,2H),7.2(四重峰,4H),推测化合物 A 的结构和写出 NMR 谱中 δ 值的归属。 (四川大学 2003 年试题)

21. 推测化合物 A、B、C、D、E、F 的结构,注明产物构型。

A(相对分子质量 180 的碳氢化合物) $\xrightarrow{Br_2}$ B $\xrightarrow{NaNH_2}$ C(相对分子质量 178)

A $\xrightarrow{CH_3CO_3H}$ D $\xrightarrow{H_3O^+}$ E(非手性分子) $\xrightarrow{HIO_4}$ F

有关光谱数据:

C NMR,δ 7.2 (一重峰,10H);

D NMR,δ 7.2(一重峰),δ 2.7(一重峰);

F NMR,δ 7.4(一重峰,5H),δ 9.5(一重峰,1H);IR,1 710 cm^{-1},2 720 cm^{-1}。

(四川大学 2003 年试题)

22. 某化合物 A,分子式为 $C_4H_8O_3$,^1H NMR 数据为 δ 1.27(三重峰,3H),δ 3.66(四重峰,2H),

δ 4.13(单峰,2H),δ 10.25(单峰,1H),写出该化合物的结构式,并标明各质子δ归属。

(四川大学2004年试题)

23. 化合物(A)分子式为 $C_5H_{12}O$,有旋光性,IR谱表明 3 299～3 400 cm^{-1}处有一宽而强的吸收峰,用碱性 $KMnO_4$ 氧化时变为无旋光性的化合物(B)。(B)的分子式为 $C_5H_{10}O$,(B)的IR谱表明 1 705～1 725 cm^{-1}处有强吸收峰,(B)的NMR谱表明 $\delta=1.1$(二重峰,6H);$\delta=2.1$(单峰,3H),$\delta=2.5$(七重峰,1H),化合物(B)与 $CH_3CH_2CH_2CH_2MgX$ 反应后经水解生成(C),(C)是外消旋体。请写出A、B、C结构式。 (华南理工大学2004年试题)

24. 一个化合物分子式为 C_3H_8O,^1H NMR谱上有3个吸收峰,4.2×10^{-6}处一个多重峰,1.3×10^{-6}处一个双峰,3.7×10^{-6}处一个单峰,写出其结构,简要说明理由。 (中山大学2006年试题)

25. 在较高温度下(120 ℃),化合物 C_4H_9N 的核磁共振谱显示一个单峰(4H)、一个四重峰(2H)和一个三重峰(3H)。试写出该化合物的构造式。 (武汉化工学院2003年试题)

26. 某化合物A,分子式为 $C_{10}H_{14}O$,能溶于NaOH水溶液,而不溶于 $NaHCO_3$ 水溶液。与 Br_2/H_2O 反应得到二溴代化合物,分子式为 $C_{10}H_{12}Br_2O$。A的波谱分析数据如下:

IR谱:3 250 cm^{-1}有宽峰　　830 cm^{-1}有吸收峰

NMR谱:$\delta=1.3$(9H)单峰　　$\delta=4.9$(1H)单峰

$\delta=7.0$(4H)二重峰

试推断A的结构式并标明各质子的化学位移和红外吸收的归属,写出有关的反应式。

(上海交通大学2004年试题)

9.5 习题参考答案

9.5.1 选择题与填空题

1. c>a>b 2. D 3. B 4. C 5. C 6. C 7. A 8. B 9. D 10. BACD 11. B 12. A 13. C>B>D>A

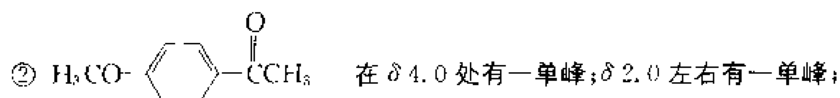
9.5.2 鉴别题

1. A 两组峰:δ 1.2, 4H, q;δ 0.9, 6H, t
   B 两组峰:δ 0.9, 9H, d;δ 1.5, 1H, m
2. A 一个单峰:σ 3.0左右;
   B 两组峰:σ 1.3, 3H, d;σ 4.0左右,1H, q
3. 1) ① (醛结构式) 在1 715 cm^{-1}处有一强峰,在2 720 cm^{-1}处有两个弱峰;(酮结构式) 在1 710 cm^{-1}处有一强峰。根据2 720 cm^{-1}的峰可区别两个化合物。

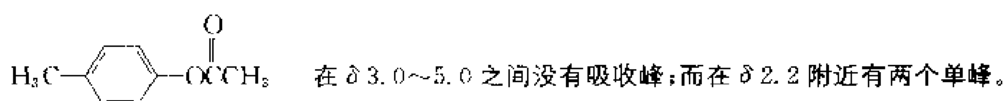
   ② (腈结构式) N 在2 100～2 400 cm^{-1}有 中强峰;(亚胺结构式) N 在1 650～1 700 cm^{-1}有一中强峰。

   2) ① (2-溴丁酸结构式,COOH, Br) 三组峰:δ 1.0, t, 3H;δ 1.5, m, 2H;δ 3.5, t, 1H;

   (3-溴丁酸结构式,Br, COOH) 三组峰:δ 1.3, d, 3H;δ 2.0, d, 2H;δ 3.0, m, 1H;



② $H_3CO-C_6H_4-COCH_3$ 在 δ4.0 处有一单峰；δ2.0 左右有一单峰；



$H_3C-C_6H_4-OCOCH_3$ 在 δ3.0～5.0 之间没有吸收峰；而在 δ2.2 附近有两个单峰。

4. a. δ4.0 处有一单峰，δ2.2 处有一单峰，积分比 2∶3；
   b. δ4.0 处有一个三重峰，δ2.2 处有一个三重峰，积分比 1∶1；
   c. δ4.0 处有一个四重峰，δ1.3 处有一个两重峰，积分比 1∶3。
5. 环己醇在 3 200～3 600 cm^{-1} 有强而宽的吸收峰；
   环己酮在 1 720 cm^{-1} 有强的吸收峰。

9.5.3 简答题

1. D。3 000～3 100 cm^{-1} 无吸收峰，表示不饱和氢，排除 A、E；2 200～2 400 cm^{-1} 无吸收峰表示无叁键结构，排除 C。1 700 cm^{-1} 处的强峰表示有 C═O，排除 B。
2. B。因为 2 820，2 720，1 715 cm^{-1} 是醛基的特征峰。

9.5.4 结构推断题

1. $C_6H_5CH(CH_3)_2$（δ：2.90 CH；1.22 CH_3；7.25 ArH）　2. $C_6H_5CH_2OCOCH_2CH_3$（δ：5.34；2.29；1.14；7.20）（方程式略）　3. $HCOOCH_2CH_2CH_3$

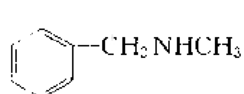
4. $C_6H_5COCH_2CH_2CH_3$　5. A. 戊二酸酐（环状）　B. $CH_2(CH_2COOCH_3)(CH_2COOH)$（—COOCH₃，—COOH）　C. —COOCH₃，—COCl　D. —COOCH₃，—CHO

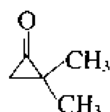
6. A. $H_3C-CCl_2-CH_3$　B. $CH_3CH_2CHCl_2$　C. $CH_2Cl-CHClCH_3$（$CH_3CHClCH_2Cl$）　D. $ClCH_2CH_2CH_2Cl$　7. A. $CH_2=C(Br)COOCH_3$

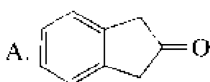
B. $BrCH=CHCOOCH_3$（反式）　C. $BrCH=CHCOOCH_3$（顺式）　8. A. 对叔丁基苯酚（OH，$C(CH_3)_3$）　B. 2,6-二溴-4-叔丁基苯酚（OH，Br，Br，$C(CH_3)_3$）

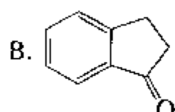
9. A. $CH_3CH_2OCOCH_2N(CH_3)_2$（δ：1.3；4.2；3.2；2.1；2.4）　B. $ClCH_2COOCH_2CH_3$　10. A. $BrCH_2CH_2CH_2Br$

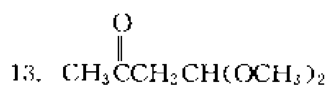
B. $NCCH_2CH_2CH_2CN$　C. $CH_2COOH-CH_2-CH_2COOH$　D. 戊二酸酐（环状，O═C—O—C═O）　11. $C_6H_5CH_2C(OH)(CH_3)_2$

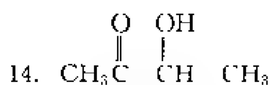


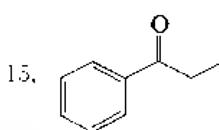


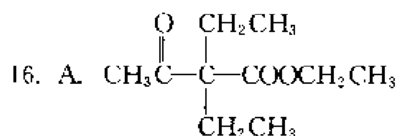
12. A. 

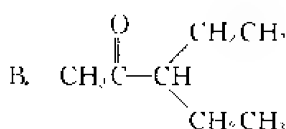
B. 

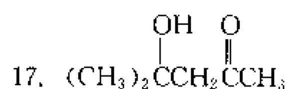


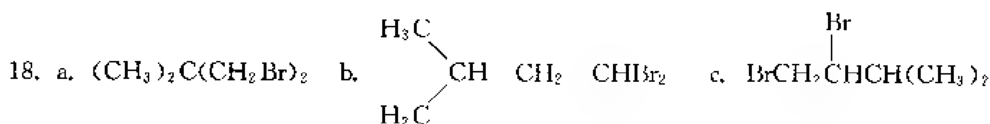


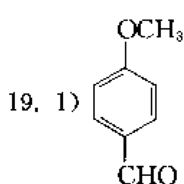
15. 

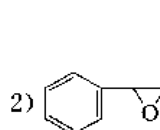
16. A. 

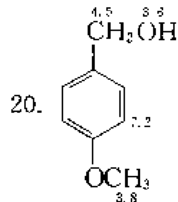
B. 

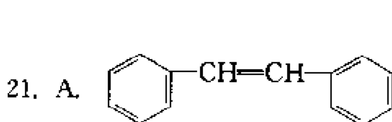
17. 

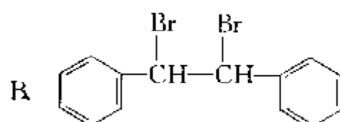


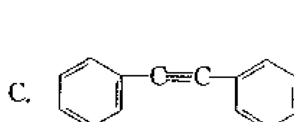
19. 1) 

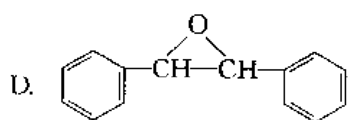
2) 

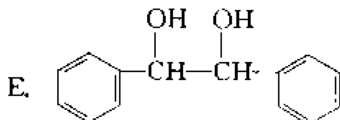
20. 

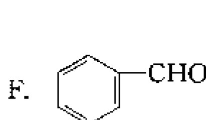
21. A. 

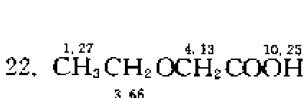
B. 

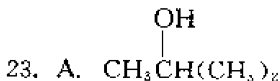
C. 

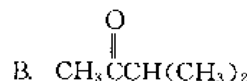
D. 

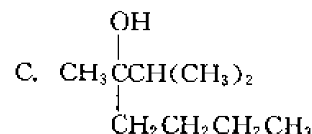
E. 

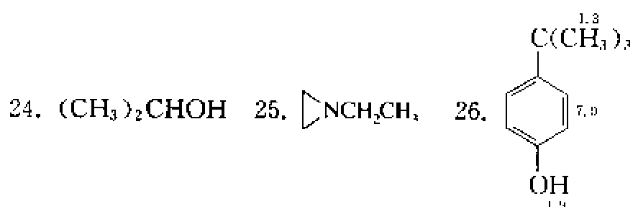
F. 

22. 

23. A. 

B. 

C. 



(方程式略)

10 实　验

10.1　基本内容概述

10.1.1　有机化学实验室的安全知识

1. 防火

一旦着火，应立即切断电源，移走易燃物。然后，根据燃烧物质的性质和火势采取适当的方法进行扑救。有机物着火通常不用水进行扑救，因为一般有机物不溶于水或遇水可发生更强烈的反应而引起更大的事故。小火可用湿布或石棉布盖熄，火势较大时，应采用灭火器扑救。

2. 防爆

常压操作时，不能在密闭体系内进行加热或反应，要经常检查反应装置是否被堵塞。如发现堵塞应停止加热或反应，将堵塞排除后再继续加热或反应。

减压蒸馏时，不能用平底烧瓶、锥形瓶、薄壁试管等不耐压容器作为接受瓶或反应瓶。

无论是常压蒸馏还是减压蒸馏，均不能将液体蒸干，以免局部过热或产生过氧化物而发生爆炸。

3. 防中毒

如发生中毒现象，应让中毒者及时离开现场，到通风好的地方，严重者应及时送往医院。

4. 防灼伤

皮肤接触了高温、低温或腐蚀性物质后均可能被灼伤。为避免灼伤，在接触这些物质时，最好戴橡胶手套和防护眼镜。发生灼伤时应按下列要求处理。

(1) 被碱灼伤时，先用大量的水冲洗，再用1%～2%的乙酸或硼酸溶液冲洗，然后再用水冲洗，最后涂上烫伤膏。

(2) 被酸灼伤时，先用大量的水冲洗，然后用1%的碳酸氢钠溶液清洗，最后涂上烫伤膏。

(3) 被溴灼伤时，应立即用大量的水冲洗，再用酒精擦洗或用2%的硫代硫酸钠溶液洗至灼伤处呈白色，然后涂上甘油或鱼肝油软膏加以按摩。

(4) 被热水烫伤后一般在患处涂上红花油，然后擦烫伤膏。

(5) 以上这些物质一旦溅入眼睛中，应立即用大量的水冲洗，并及时去医院治疗。

5. 防割伤

有机实验中主要使用玻璃仪器。使用时，最基本的原则是：不能对玻璃仪器的任何部位施加过度的压力。发生割伤后，应将伤口处的玻璃碎片取出，再用生理盐水将伤口洗净，涂上红药水，用纱布包好。若割破静(动)脉血管，流血不止时，应先止血　具体方法是：在伤口上方约5～10 cm处用绷带扎紧或用双手掐住，然后再进行处理或送往医院。

6. 用电安全

在实验中，应先将电器设备上的插头与插座连接好后，再打开电源开关。不能用湿手或手握湿物去插或拔插头。使用电器前，应检查线路连接是否正确，电器内外要保持干燥，不能有水或其他溶剂。

10.1.2 加热和冷却

1. 加热

几种常见的加热方法：水浴、油浴、砂浴、电热套加热、电磁加热、微波加热等。

水浴加热：适用于加热温度不超过 100 ℃时。

油浴加热：适用于加热温度在 80～250 ℃之间时。

砂浴加热：适用于加热温度在 300 ℃以上时。

电热套加热：电热套已成为有机化学实验室常用的加热设备，比较安全，一般加热温度可达 400 ℃，主要用于回流加热。

2. 冷却

有机化学实验经常选用下列几种冷却方法。

冰-水浴：温度可降低到−5～0 ℃。如果水的存在并不妨碍反应的进行，还可把冰块直接投到反应混合物中，这样可以更有效地维持低温。

冰-盐浴：即 1 份食盐与 3 份碎冰(重量比)的混合物。冰-盐浴理论上可降温至−20 ℃。

冰-氯化钙混合物：将 5 份六水合氯化钙结晶与 4 份碎冰均匀混合，可获得−20～−40 ℃的低温。

液氨：温度可达−33 ℃。

干冰：即固体二氧化碳，升华温度−78.5 ℃，可获得−60 ℃的低温。如与乙醇、丙酮或乙醚混合可获得−72～−100 ℃的低温。

10.1.3 常压蒸馏

1. 常压蒸馏基本原理

液体在一定温度下具有确定的蒸气压。常压蒸馏就是在常压下将液体物质加热到沸腾变为蒸气，又将蒸气冷凝为液体的过程。

2. 常压蒸馏装置

常压蒸馏装置(图 10-1)由蒸馏瓶、蒸馏头、温度计、温度计套管、直形冷凝管、接引管和接受瓶组成。

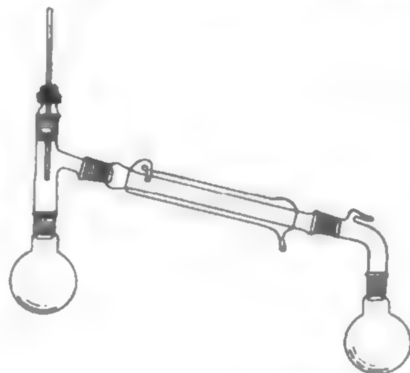


图 10-1　常压蒸馏装置

3. 常压蒸馏的操作方法

将待蒸馏液体通过玻璃漏斗小心滤入蒸馏瓶中。加入几粒沸石或其他助沸物。固定好装置，并仔细检查仪器各部位是否连接紧密、稳妥。用冷凝管时，先由冷凝管下口缓缓通入冷却水，自上口流出引至水槽中，然后开始加热。蒸馏瓶中的液体逐渐沸腾，蒸气逐渐上升，温度计读数也略有上升。待前馏分蒸完，温度趋于稳定后，更换一个干燥的接受瓶来接受馏分，记下这部分液体开始馏出时及最后一滴时温度计的读数，该沸点范围即为该馏分的沸程。沸程越窄，馏出物越纯。当所要的馏分蒸完后，若再继续升高加热温度，温度计的读数会显著升高，若维持原来的加热温度，就不会再有馏出液蒸出，温度计的读数会突然下降，这时就应停止蒸馏。蒸馏完毕，应先停止加热，待稍冷却不再有液体馏出后，再停止通冷凝水，然后拆卸仪器并及时清洗。

10.1.4 减压蒸馏

1. 减压蒸馏基本原理

液体的沸点是指它的蒸气压与外界大气压相等时的温度，所以液体的沸点是随外界压力的降低而降低的。因此，如果用真空泵等减压设备降低液体表面的压力，即可降低液体的沸点。这种在较低压力下进行蒸馏的方法即为减压蒸馏。

2. 减压蒸馏装置

完整的减压蒸馏系统(图 10－2)包括蒸馏、抽气(减压)以及在它们之间的保护及测压装置三部分。整套仪器必须使用圆形厚壁仪器,否则由于受力不匀,易发生炸裂等事故。



图 10－2　减压蒸馏装置

3. 减压蒸馏的基本操作

在圆底蒸馏瓶中,放置待蒸馏的液体(不超过蒸馏瓶容积的 1/2)。装配好仪器,旋紧毛细管上的螺旋夹,打开安全瓶上的双筒活塞,然后开启真空泵抽气。逐渐关闭双通活塞,从水银压力计上观察系统所能达到的真空度。调解毛细管上的螺旋夹,使液体中有连续平稳的小气泡通过。开启冷凝水,选用合适的热浴加热蒸馏。收集不同沸程的馏分。蒸馏结束,先移去热源,待稍冷后,慢慢地旋开双通活塞,使系统与大气相通,然后松开毛细管上的螺旋夹,切断真空泵电源。

10.1.5　水蒸气蒸馏

1. 水蒸气蒸馏基本原理

根据 Dalton 分压定律,当与水不混溶的物质与水共存时,整个体系的蒸气压,应为两组分的蒸气压之和,即:

$$p = p_A + p_B$$

式中　p——体系的总蒸气压;

p_A——水的蒸气压;

p_B——与水不混溶物质的蒸气压。

如果体系的总蒸气压 p 等于大气压,混合物就会沸腾,此时的温度即为混合物的沸点。该沸点必定比任一个纯组分的沸点都低。因此,在常压下应用水蒸气蒸馏,就能在低于 100 ℃的情况下将高沸点组分与水一起蒸馏出来。由于蒸出的是水和与水不混溶的物质,很易进一步分离、提纯。

2. 水蒸气蒸馏装置

水蒸气蒸馏装置(图 10－3)包括水蒸气发生器、长颈圆底烧瓶、直形冷凝器、接引管和接受瓶。

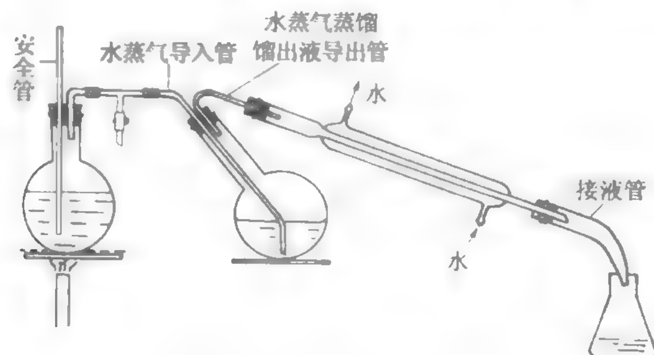


图 10－3　水蒸气蒸馏装置

3. 水蒸气蒸馏的基本操作

安装、固定好装置。将待分离混合物转入长颈圆底烧瓶中，用酒精喷灯加热水蒸气发生器，直至接近沸腾后才将T形管上的弹簧夹夹紧，使水蒸气均匀地进入长颈圆底烧瓶。必须控制好加热速度，使蒸气能全部在冷凝管中冷凝下来。当馏出液清亮透明、不再含有油状液滴时，即可停止蒸馏。先松开T形管上的弹簧夹，然后停止加热，稍冷后，将水蒸气发生器与蒸馏系统断开。收集馏出液和残液，最后拆除仪器，清洗干净。

10.1.6 分馏

1. 分馏基本原理

分馏就是采用一个分馏柱将几种沸点相近的液体混合物进行分离的方法。分馏实际上就是多次的蒸馏。利用分馏柱进行分馏，实际上就是在分馏柱内使液体混合物进行多次气化和冷凝。上升的蒸气部分冷凝放出热量使下降的冷凝液部分气化，两者发生热量交换。结果上升蒸气中易挥发组分增加，而下降的冷凝液中难挥发组分增加，如此进行多次的气-液平衡，即达到了多次蒸馏的效果。如果分馏柱的柱效足够高，从分馏柱顶部出来的几乎是纯净的易挥发组分，而高沸点组分则残留在烧瓶中。

2. 分馏装置

实验室中的分馏装置(图 10-4)包括蒸馏瓶、分馏柱、温度计、冷凝管、接引管和接受瓶等。

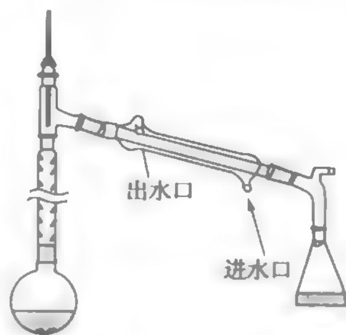


图 10-4 分馏装置

3. 分馏的基本操作

分馏的操作方法与蒸馏大致相同。将待分馏的混合物装入圆底烧瓶中，投入几粒沸石，然后依次安装分馏柱、温度计、冷凝管、接引管和接受瓶。冷凝管接通冷却水后，开始用合适的热浴加热，使液体平稳沸腾。注意调节浴温，使蒸气缓缓升入分馏柱，约 10～15 min 后蒸气达到柱顶。在有馏出液滴出后，调节浴温使得蒸出液体的速度控制在 2～3 s 一滴，这样才能得到比较好的分馏效果。若温度计读数突然下降，说明低沸点组分已基本蒸完。再继续升高温度，收集第二组分的馏出液。至全部组分馏出，才停止加热。

10.1.7 重结晶

1. 重结晶基本原理

固体有机物在任何一种溶剂中的溶解度均与温度密切相关。一般来说，温度升高，溶解度增大；温度降低，溶解度减小。利用这一性质，若把含有杂质的固体产品溶解在热溶剂中制成饱和溶液，则冷却时由于溶解度降低，溶液就会变得过饱和而析出结晶。利用溶剂对产品及杂质的溶解度不同，可以让产品从过饱和溶液中析出，而让杂质全部或大部分仍留在溶液中，通过过滤除去杂质，达到提纯目的，就是重结晶。

2. 重结晶装置(图 10-5)



图 10-5 重结晶装置

3. 重结晶的基本操作

(1) 在已选好的溶剂中将所提纯的固体有机物在溶剂沸点或接近沸点的温度下制成接近饱和的溶液。

(2) 如果溶液含有有色杂质，则用适量活性炭脱色。

(3) 热过滤以除去活性炭或不溶性杂质。

(4) 冷却，析出结晶。

(5) 抽气过滤，使结晶与母液分开，洗涤结晶表面所吸附的母液。

(6) 干燥，除去挥发性溶剂。测熔点，检查化合物的纯度。

10.1.8 萃取

用适当的溶剂从固体或液体混合物中提取所需要的物质，这一操作过程叫做萃取。萃取是利用一种物质在两种互不相溶的溶剂中具有不同的溶解度的性质，将该物质从一种溶剂转移到另一种溶剂，从而达到分离、提取或纯化的目的。按萃取两相的不同，可分为液-液萃取、液-固萃取、气-液萃取。

1. 液-液萃取

最常使用的萃取仪器为分液漏斗。

取出活塞，擦干活塞与磨口，在活塞的大头部位与磨口的小口部位分别涂上一层薄薄的凡士林。将分液漏斗放在铁架台上的铁圈中，关紧活塞，将待萃取的水溶液和萃取剂依次倒入分液漏斗中，塞紧顶塞。取下分液漏斗，用右手握住漏斗颈并用手掌顶住漏斗顶塞，左手握住漏斗活塞处，拇指压紧活塞，食指和中指分叉在活塞背面。把漏斗放平，前后小心振摇。开始时，振摇要慢，振摇几次后，放气。经几次振摇放气后，把分液漏斗放回铁圈中，将顶塞上的小槽对准漏斗上的通气孔，静置3～5 min。待液体完全分层后，打开上面的顶塞，再缓缓旋开活塞，将下层液体自活塞放出，上层液体从分液漏斗的上口倒出。将水层溶液倒回分液漏斗中，加入新的萃取剂继续萃取。重复上述操作，萃取次数一般为3～5次。把所有的萃取液合并，加入合适的干燥剂干燥。然后通过常压蒸馏蒸去溶剂，再视产品的性质选择合适的方法提纯。

除了上述依据"分配定律"进行萃取外，还可利用化学反应的原理进行萃取。这种萃取主要用于从产品中除去少量杂质或分离混合物，操作方法同上。萃取剂常用的有：5%氢氧化钠水溶液、5%～10%的碳酸钠或碳酸氢钠溶液、稀盐酸、稀硫酸及浓硫酸等。碱性萃取剂可用于提取酸性物质或除去酸性杂质。酸性萃取剂可用于提取碱性物质或除去碱性杂质。浓硫酸还可用于从饱和烃中除去不饱和烃，从卤代烃中除去醇和醚等。

如果被萃取物在原溶液中的溶解度比在萃取剂中大，就必须应用大量萃取剂并经多次萃取或采用连续萃取。

2. 液-固萃取

液-固萃取的原理和液-液萃取类似。常用的方法有浸取法和连续提取法。

(1) 浸取法

常用于天然产物的提取。最熟悉的例子就是中药的熬制。将萃取剂加到待萃取的固体物质中加热，使易溶于萃取剂的物质被提取出来，然后再用其他方法纯化。

(2) 连续提取法

一般使用索氏提取器来进行。整套索氏提取器由圆底烧瓶、提取筒和回流冷凝管组成。

10.1.9 升华

升华是利用固体混合物的蒸气压或挥发度不同，将不纯净的固体化合物在熔点温度以下加热，利用产物蒸气压高，杂质蒸气压低的特点，使产物不经液体过程而直接气化，遇冷后固化，而杂质则不发生这个过程，达到分离固体混合物的目的。

1. 常压升华

将待升华的粗产品经烘干、研碎后放入蒸发皿，上面覆盖一张刺有许多小孔的滤纸。然后将一个直径略小于蒸发皿的玻璃漏斗倒扣在滤纸上面。漏斗的颈部塞上一团脱脂棉，以减少蒸气逸出。将蒸发皿用砂浴或热浴渐渐加热，小心调节加热强度，控制热温低于被升华物质的熔点，使其蒸气通过滤纸小孔上升，冷却后凝结在滤纸和漏斗壁上。

2. 减压升华

适于常压升华的物质并不多见，更多的升华需要在减压条件下进行。减压升华的操作方法与常

压升华大致相同。将待升华固体物质放在吸滤管中，然后将装有冷凝指的橡皮塞塞紧吸滤管口，冷凝指中通入冷水。利用水泵或真空泵抽气减压，用水浴或油浴加热吸滤管，使固体物质升华凝结在冷凝指表面。升华结束后，停止加热，待冷却后小心放气，再慢慢取出冷凝指，收集产品。

10.1.10 干燥及干燥剂的使用

干燥是用来除去固体、液体或气体中少量水分或少量溶剂的方法。

有机化合物的干燥方法，大体有物理法和化学法两种。物理法通常是用吸附、分馏、共沸蒸馏、冷冻、加热烘干、真空干燥等手段将水分除去。化学法通常是利用干燥剂与水进行反应来达到脱水的目的。依据其脱水作用原理又可分为两类。

(1) 第一类干燥剂

能与水可逆地结合成水合物。无水氯化钙、硫酸、无水碳酸钾等都属此类。在进行蒸馏等操作之前，必须先将此类干燥剂过滤除去。

(2) 第二类干燥剂

能与水发生不可逆化学反应，生成新的化合物。金属钠、氧化钙、五氧化二磷等皆属此类。这类干燥剂加入液体后，蒸馏时可不必除去。

1. 液体有机物的干燥

(1) 用干燥剂干燥

在被干燥有机物中放入适量的干燥剂，塞紧瓶口，振荡片刻。放置一段时间，并不断振摇。一般有机物的干燥时间有 0.5～1 h。干燥通常在室温下进行。

(2) 共沸蒸馏干燥

向待干燥的液体有机物中加入合适的溶剂，利用此溶剂与水形成最低共沸物的性质，在蒸馏时逐渐将水带出，从而达到干燥的目的。

2. 固体有机物的干燥

实验室常用的干燥方法有：

(1) 在空气中晾干

用以除去低沸点溶剂(如乙醚、石油醚等)。

(2) 加热干燥

对热稳定，不易升华且熔点较高的化合物可以在烘箱中或红外灯下加热烘干。

(3) 用干燥器进行干燥

适用于易吸潮或受热时易分解、变色的固体有机物。常用的干燥器有普通干燥器、真空干燥器、真空恒温干燥器(干燥枪)。最常用的干燥剂是五氧化二磷、浓硫酸和硅胶。

若遇难抽干溶剂时，把固体从布氏漏斗中转移到滤纸上，上下均放 2～3 层滤纸，挤压，使溶剂被滤纸吸干。

3. 气体的干燥

干燥气体常用仪器有干燥管、干燥塔、U 形管、各种吸气瓶(用来盛液体干燥剂)等。

10.1.11 色谱分离技术

1. 薄层色谱法(TLC)

薄层色谱法是一种微量、快速和高效的分离方法，常用于有机化合物的分离和鉴定；在有机合成反应中用来监测反应过程；在柱色谱分离中，用来确定分离条件和监控分离的进程。最常用的吸附剂是氧化铝和硅胶，常用的支持剂为硅藻土和纤维素。

选择合适的展开剂是至关重要的。一般来说，极性化合物选择极性展开剂；非极性化合物选择非极性展开剂。当一种展开剂不能达到分离时，还可选用混合展开剂。薄层色谱常用溶剂有：戊烷、四

氯化碳、苯、氯仿、二氯甲烷、乙醚、乙酸乙酯、丙酮、乙醇和甲醇等。

常用的显色方法有：a. 紫外光显色法；b. 显色剂显色法。常用的显色剂有碘、浓硫酸、三氯化铁溶液等。

R_f 值的计算：

$$R_f = \frac{\text{溶质的最高浓度中心至原点中心的距离}}{\text{溶剂前沿至原点中心的距离}}$$

每个有机化合物在相同的实验条件下，其 R_f 值是确定的。因此，可利用和标准样品的 R_f 值进行比较来鉴定有机化合物。

2. 柱色谱法

常用的吸附剂有氧化铝、硅胶、氧化镁、碳酸钙和活性炭等。实验室一般使用氧化铝或硅胶。

洗脱剂选择的一般的原则：

(1) 洗脱剂的极性不能大于样品中各组分的极性。

洗脱剂的极性大小次序：乙酸>吡啶>甲醇>乙醇>正丙醇>丙酮>乙酸乙酯>乙醚>氯仿>二氯甲烷>苯>甲苯>二硫化碳>三氯乙烯>四氯化碳>环己烷>己烷>石油醚。

(2) 洗脱剂必须能够将样品中的各组分溶解，但又不能妨碍固定相对各组分的吸附。

柱色谱的分离效果不仅依赖于吸附剂和洗脱剂，而且与制成的色谱柱有关。一般来说，柱中的吸附剂用量是被分离样品质量的 30～40 倍，柱高和直径之比一般是 8∶1。

装柱可采用干法和湿法两种。

10.2 历年考研试题精选

10.2.1 选择题

1. 停止减压蒸馏的操作顺序是(　　)。

A. 213　　B. 312　　C. 132　　D. 231

注：1. 关闭油泵　2. 停止加热　3. 连通大气　　(中山大学 2006 年试题)

[**解答**] D。

2. 用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤含大量酸性杂质的有机液体的正确操作是(　　)。

A. 小心缓慢将碳酸氢钠水溶液加入盛有待洗涤液体的分液漏斗

B. 先在烧杯中混合两种液体，搅拌至无明显气泡转入分液漏斗中

C. 直接在分液漏斗中进行旋摇洗涤操作　　(中山大学 2001 年试题)

[**解答**] B。洗涤过程中会有大量的气体，不能直接在分液漏斗中进行，而导致分液漏斗发生漏液，若严重甚至会发生爆裂。

3. 能用水蒸气蒸馏分离的有机物应具备的三个基本条件是(　　)。

A. 与水在 100℃时长时间加热不发生变化　　B. 能溶于水

C. 不溶或几乎不溶于水　　D. 近 100℃时有小于 667 Pa 的蒸气压

E. 近 100℃时有大于 667 Pa 的蒸气压　　F. 与水能形成共沸物

(中山大学 2006 年试题)

[**解答**] A、C、F。

10.2.2 填空题

1. 用有机溶剂重结晶操作时，加热溶解样品常用的容器是__A__；在容器上应装上__B__；加活性炭脱色时应注意__C__；趁热过滤常使用的仪器是__D__；从母液中分离晶体常用的方法是__E__；所用的仪器是__F__；干燥固体常用的方法是__G__。 （中山大学 2003 年试题）

［解答］ A 锥形瓶或圆底烧瓶；B 球形冷凝管；C 防爆沸；E 抽滤；F 布氏漏斗和吸滤瓶；G 干燥器。回流装置一般用球形冷凝管。重结晶操作时千万不能将活性炭加到已沸腾的溶液中，否则会引起爆沸，应先使回流液冷却，再加入适量的活性炭。

2. 蒸馏 50 ml 乙酸正丁酯（沸点，126 ℃）时，蒸馏瓶的容量应是__H__，使用的冷凝管应是__I__。 （中山大学 2003 年试题）

［解答］ H 是 100 ml；I 是直形冷凝管。圆底烧瓶的大小根据反应物（或蒸馏物）量的多少来确定。回流与蒸馏要求反应物（或蒸馏物）的量不超过烧瓶容积的 2/3，也不要少于 1/3；减压蒸馏要求不超过 1/2；正规的水蒸气蒸馏，则要求瓶内液体的体积不超过瓶容量的 1/3。

蒸馏沸点低于 140 ℃的化合物时宜采用直形冷凝管，高于此温度应该使用空气冷凝管。

3. 把被蒸馏液滤入蒸馏瓶时应选用__J__漏斗；重结晶趁热过滤时应选用__K__漏斗；萃取与洗涤时应选用__L__漏斗；向反应瓶内控制加液体反应物时应选用__M__漏斗。 （中山大学 2003 年试题）

［解答］ J 三角；K 布氏；L 分液；M 恒压滴液。

4. 用硅胶 G 制备的薄层层析板按作用原理分类应属于__N__色谱，按操作方法分类应属于__O__色谱；用这类薄层层析板跟踪二苯甲酮还原制备二苯甲醇的反应，用乙酸乙酯-石油醚展开，判断两化合物展开后斑点的相对大小__P__。 （中山大学 2003 年试题）

［解答］ N 吸附；O 薄层；P 二苯甲酮的 R_f 值大于二苯甲醇的 R_f 值。

色谱分离技术按分离原理可分为吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱和阻排色谱等；按操作条件又可分为柱色谱、薄层色谱、纸色谱、气相色谱和高压液相色谱等。

因为有机物的吸附性与它们的极性成正比。极性越大，吸附性也越强。二苯甲醇的极性要大于二苯甲酮的极性，即二苯甲醇的吸附性要强，爬板爬得要慢，所以二苯甲醇的 R_f 值相对要小。

10.2.3 简答题

1. 简要回答有关重结晶的问题。
   (1) 某一有机物进行重结晶时，最合适的溶剂应具有哪些性质？
   (2) 将溶液进行热过滤时，采取什么措施减少溶剂的挥发？
   (3) 用混合溶剂进行重结晶时，产物的洗涤应用什么溶剂？ （兰州大学 1996 年试题）

［解答］

(1) a. 不与待提纯物起化学反应。
   b. 在较高温度时能溶解较多的待提纯物，而在室温或较低温度时，只能溶解很少的待提纯物。
   c. 对杂质的溶解度很大或很小。
   d. 容易挥发，易与结晶分离除去。
   e. 能给出较好的结晶。
   f. 毒性小、价格低廉。

(2) a. 将被提纯物质制成近饱和溶液如是有机溶剂，仍用回流装置，防止溶剂挥发；如是水作溶液，便保持微沸状态。
   b. 尽量快速而协调地进行热过滤。

c. 有一表面皿盖于短颈漏斗上，一方面保温，另一方面也防止溶液的挥发。

(3) 用少量、新鲜、多次的混合溶剂洗涤结晶。

2. 用薄层色谱检验偶氮苯的光化异构化。

(1) 用硅胶 G 制备薄层板时主要注意些什么？

(2) 如何计算 R_f 值？ （兰州大学 1995 年试题）

[解答]

(1) 将硅胶均匀，薄厚一致，无气泡铺在一干净干燥的玻片上。如果黏合剂不够时，可加入 7%左右的 CMC 水溶液，调匀再铺。

剩余的硅胶因含石膏固化剂，会硬化，不要多调，用多少调多少。不要在板上，多次放入，否则因干燥时间差异，会不均匀。

(2) 见 10.1。

10.2.4 鉴别分离题

1. 有下列化合物，应分别选用哪种试剂鉴别，并与所列的现象结合(每一试剂只可选用一次，同时产生一种现象)。

(1) 异丁酸，(2) 苯乙酮，(3) 葡萄糖，(4) 2-氨基-4-甲基戊酸(俗名亮氨酸)

试剂：A) I_2/NaOH，B) Cu_2Cl_2/NH_3-H_2O，C) $NaHCO_3$，D) 水合茚三酮溶液

现象：甲) 生成红色沉淀，乙) 呈现蓝紫色，丙) 有气体放出，丁) 生成黄色沉淀。

（大连理工大学 2005 年试题）

[解答] (1) —C—丙，(2) —A—丁，(3) —B—甲，(4) —D—乙。

10.2.5 反应题

1. 指出下列实验操作中有下划线处使用的仪器或操作是否正确，如错写出正确的。

萘(mp 80.5℃)的重结晶：称取 3 g 粗萘，放置在<u>50 mL 圆底瓶</u>(1)中，加入 35 mL70%乙醇和沸石，圆底瓶口装上<u>空气冷凝管</u>(2)，<u>于石棉网上</u>(3)加热至沸使萘溶解。利用<u>有颈漏斗</u>(4)和棉花趁热过滤，以除去不溶性杂质，滤液<u>用水润湿烧杯</u>(5)接收。冷却析出结晶后，<u>用布氏漏斗抽滤</u>(6)，结晶<u>用水洗涤一次</u>(7)，结晶抽干后转移到表面皿，<u>在 100℃的干燥箱中烘干</u>(8)。称重，即双重结晶收得率。 （中山大学 2005 年试题）

[解答] (2) 应为球形冷凝管，(3) 水浴加热，(4) 应为颈短而粗的玻璃漏斗和折叠滤纸，(5) 乙醇湿润烧杯，(7) 用乙醇洗涤几次，(8) 在常温干燥箱内烘干。

2. 下列是有用苯甲醛、氯仿和浓碱为原料，在催化剂作用下制备扁桃酸的实验操作，阅读后回答根据标号处所提出的问题：

实验操作：在 250 mL 三颈烧瓶中加入 7.1 g 新蒸苯甲醛(1)、0.7 g 三乙基苄基氯化铵(2)和 12 mL 氯仿。中间口接电动搅拌器(3)，一侧口接温度计，另一侧口通过"Y"型管连接滴液漏斗和冷凝管。加热并搅拌，在 55～60℃下从滴液漏斗慢慢滴加 17 mL 50%NaOH 溶液(4)，滴加完毕后再在 55～60℃下继续搅拌 2 h。在反应液中加入 135 mL 水，用乙醚提取两次(每次 20 mL)(5)，合并待回收。水层用硫酸酸化至 pH=1～2，用乙醚提取三次(每次 20 mL)(6)，合并酸化后的乙醚提取液，干燥(7)。先在水浴上蒸去乙醚，并尽量除净乙醚。黄色油状物经磨擦后结晶。得到粗产品 6～7 g。

问题：

(1) 为什么要用新蒸苯甲醛？

(2) 三乙基苄基氯化铵在本实验中起何作用？

(3) 该反应为何要用电动搅拌器？用磁力搅拌器行吗？

(4) 50%NaOH 溶液一次加入行吗？

(5) 酸化前的乙醚提取是提取什么？

(6) 酸化后的乙醚提取是提取什么？

(7) 此处可以使用的干燥剂是________。(从下列中选择)

A. $NaSO_4$　　B. $MgSO_4$　　C. NaOH　　D. K_2CO_3

E. $CaCl_2$　　F. 4Å(1Å=10^{-10} m)分子筛　　(中山大学 2005 年试题)

[解答] (1) 因为苯甲醛放置时间长易氧化成苯甲酸而使产量减少。

(2) 相转移催化剂。

(3) 因反应液黏度很大，相转移反应为非均相反应，搅拌必须有效而安全。

(4) 不行。碱性太高，苯甲醛易发生歧化反应。

(5) 残存的氯仿。

(6) 提取扁桃酸。

(7) A。

3. 实验室是以苯和乙酸酐为原料在无水三氯化铝存在下合成苯乙酮的，苯通常过量较多。这是著名的 Friedel-Crafts 酰基化反应。主要物性常数：苯 bp 80. 1℃，乙酸酐 mp −73℃，bp 139℃，苯乙酮 mp 19. 6℃，bp202℃，这三种化合物常压下加热性质稳定。根据所学知识完成下列问题：

(1) 试设计苯乙酮合成的基本操作过程。

(2) Friedel - Crafts 酰基化反应主要特点是什么？苯为什么要过量？

(3) 苯乙酮如何用仪器分析方法进行鉴定？举出两种仪器。　　(北京理工大学 2006 年试题)

[解答] (1) 在低于 0℃温度下，将乙酸酐的苯溶液滴加至苯-三氯化铝混合液中，并控制温度在 0℃左右，加完后升温回流。

(2) Friedel-Crafts 酰基化反应主要特点是亲电加成反应。苯一方面作为反应物，另一方面作为溶剂使用。

(3) 苯乙酮可以通过红外光谱，质谱等做鉴定。

10.3 本章重点与难点回顾

10.3.1 仪器设备的使用

掌握不同仪器设备的使用方法及适用场合是有机化学实验的基础。

10.3.2 常压蒸馏、减压蒸馏、水蒸气蒸馏、分馏的要点

常压蒸馏、减压蒸馏、水蒸气蒸馏和分馏是提纯液体有机化合物或低熔点有机化合物常用的方法。

1. 适用范围

常压蒸馏：很多有机物在 150 ℃以上已显著分解，而沸点低于 40 ℃的有机物液体用普通装置进行蒸馏损失严重，故常压蒸馏主要用于沸程为 40～150 ℃之间的有机物液体。如果有机物在常压下的沸点高于 150 ℃，一般要采用减压蒸馏。

减压蒸馏：减压蒸馏适用于在常压下沸点较高及常压蒸馏时已发生分解、氧化、聚合等反应的热敏性有机化合物的分离提纯。

水蒸气蒸馏：被分离的有机化合物应不溶或难溶于水；长时间与水共沸不发生化学变化；在100 ℃左右具有一定的蒸气压，一般不小于1.33 kPa。水蒸气蒸馏常用于如下情况：反应混合物中含有大量树脂状物质；从固体混合物中分离易挥发物质或除去易挥发杂质；常压下蒸馏易分解的化合物。

分馏：用于分离或提纯沸点较接近的液体混合物。

2. 各种蒸馏的装置和基本操作方法

3. 注意事项

a. 温度计水银球的上限应和蒸馏头侧管的下限在同一水平线上。冷却水应从冷凝管的下口流入，上口流出，以保证冷凝管的夹套中始终充满冷凝水。

b. 常压蒸馏和水蒸气蒸馏时，使用不带支管的接引管时，接引管与接受瓶之间不得用塞子塞紧，以免造成系统封闭，使系统压力过大而发生爆炸。

c. 常压蒸馏时，千万不要向接近沸腾的液体中加入沸石，以防发生爆沸。若要补加沸石必须先停止加热，待受热液体冷却片刻后方可加入。若沸腾中途停止过，则应补加新的沸石，因为原先加入的沸石在冷却时吸附了液体，可能已经失效。

d. 常压、减压和分馏时常采用热浴加热，以使液体受热均匀，减小局部过热。常压蒸馏浴温一般不要超过受热液体沸点20 ℃以上。减压蒸馏浴温比液体的沸点高20～30 ℃左右。加热时，圆底蒸馏瓶至少应有2/3浸入浴液中。

e. 蒸馏液体的沸点在140 ℃以下时，用直形冷凝管冷凝。在150 ℃以上时应用空气冷凝管，以防水冷凝管接口处爆裂。

f. 常压蒸馏低沸点易燃易吸潮的液体时，可在接引管的直管处连一干燥管，再从后者的出口处接一橡胶管通入水槽，并将接受瓶置于水浴中冷却。

g. 当被蒸馏物中含有低沸点物质时，应先进行常压蒸馏，然后用循环水真空泵减压蒸去低沸点物质，最后再用真空泵减压蒸馏。

h. 控制好蒸馏温度，以馏出速度每秒1～2滴为宜。在整个蒸馏过程中，温度计水银球上应始终保持有被冷凝的液滴。此时的温度即为液体与蒸汽平衡时的温度，温度计的读数就是液体（流出液）的沸点。

i. 任何情况下，都不要将蒸馏瓶中的液体蒸干，以免蒸馏瓶炸裂或发生其他意外事故。

j. 减压蒸馏完毕或蒸馏过程中需要中断时，应先灭去火源，撤去热浴，待稍冷后缓缓解除真空，使系统内外压力平衡后，方可关闭油泵，以防泵油倒吸。

k. 水蒸气蒸馏过程中，如发现安全玻璃管中的水位迅速上升，则表示系统发生了堵塞。此时应立即打开螺旋夹，移去热源。待排除了堵塞后再继续进行水蒸气蒸馏。为防止水蒸气在长颈圆底烧瓶中冷凝、积聚过多，必要时可在长颈圆底烧瓶下置一石棉网，用小火加热。蒸馏结束时，一定要先松开T形管上的弹簧夹，然后停止加热以防烧瓶中的混合液倒吸入水蒸气发生器。

l. 分馏时应选择合理的回流比。所谓回流比，是指冷凝液流回蒸馏瓶的速度与柱顶蒸汽通过冷凝管流出速度的比值。回流比越大，分离效果越好。一般将回流比控制在4∶1。

m. 分馏时通常在分馏柱外包裹一定厚度的保温材料，以减少分馏柱内的热量散失和波动，提高分离效率。

10.3.3 重结晶

1. 溶剂的选择

根据结构、极性“相似相溶”原理选择溶剂。溶剂选择必须具有一定的条件，具体见“10.2.3”。当

一种产品在单一溶剂中的溶解度要么太大，要么太小，选择不到合适重结晶的单一溶剂时，可以考虑使用混合溶剂。

2. 重结晶的装置及基本操作方法

3. 注意事项

a. 活性炭在水溶液进行的脱色效果较好，在烃类等非极性溶剂中效果较差。除用活性炭脱色外，还可采用硅藻土等吸附剂或柱色谱来除去杂质。

b. 活性炭用量一般为粗产品质量的1%~5%，若过量会增大对被纯化产品的吸附。

c. 应在室温下慢慢冷却至有固体出现时，再用冷水或冰进行冷却，这样可以保证晶体形状好，颗粒大小均匀，晶体内不含杂质和溶剂。否则，当冷却太快时会使晶体颗粒太小，晶体表面易从液体中吸附更多的杂质，加大洗涤的困难。当冷却太慢时，晶体颗粒有时太大，会将溶液夹带在里边，给干燥带来一定的困难。

d. 在冷却结晶过程中，不宜剧烈摇动或搅拌，这样会造成晶体颗粒太小。当晶体颗粒超过2 mm时，可稍微摇动或搅拌几下，使晶体颗粒大小趋于平均。

e. 有时滤液已冷却，但晶体还未出现，可用玻璃棒擦瓶壁促使晶体形成或加入晶种(晶种的获得：取少量溶液，使溶剂挥发得到晶体)。晶种的加入量不宜过多，而且加入后不要搅动，以免晶体析出太快，影响产品的纯度。

10.3.4 萃取

1. 萃取剂的选择

选择萃取剂的原则如下：

a. 萃取剂与原溶液应互不混溶或发生反应；

b. 被萃取物在萃取剂中的溶解度应比在原溶液中大；

c. 萃取剂与原溶液应有一定的密度差，以利于两相分层；

d. 萃取剂的沸点要比较低，这样才容易通过蒸馏的方法与被萃取物分离；

e. 毒性小，价格低等。

一般选择萃取剂时，难溶于水的物质可以用石油醚，较易溶于水的物质可用苯或乙醚，易溶于水的物质可用乙酸乙酯等。

2. 破乳

萃取某些碱性物质时，常会产生乳化现象，导致两相不能很好地分层，很难将它们完全分离。出现这种情况时，可采用下列措施来破乳：

a. 延长静置时间；

b. 加入少量电解质(如氯化钠)，利用盐析作用破乳；

c. 如溶液含碱性物质导致乳化，可加入少量稀硫酸或采用过滤等方法除去；

d. 加热破乳或滴加其他破坏乳化的物质如乙醇、磺化蓖麻油等。

3. 注意事项

a. 萃取时所用的分液漏斗容积应较液体体积大一倍以上。使用前先在漏斗中放入少量水振摇，检查塞子是否渗漏，确认不漏水时方可使用。

b. 分液过程中，为了弄清楚到底哪一层是水层，可任取其中一层的小量液体，置于试管中，并滴加少量纯水，若分为两层，说明该液体为油层；若加水后不分层，则是水层。

c. 萃取时，可利用“盐析效应”，即在水溶液中加入一定量的电解质(如氯化钠)，以降低有机物和萃取剂在水中的溶解度，提高萃取效率。

10.3.5 升华

能用升华方法精制的化合物,应具备以下两个条件:

(1) 固体应具有相当高的蒸气压,在低于熔点时,就可以产生足够的蒸汽,使固体不经过熔融状态直接变为气体,从而达到分离的目的;

(2) 杂质的蒸气压与被提纯物的蒸气压有显著差别。

升华操作应注意以下几点:

(1) 待升华物质事先要充分干燥,否则升华时部分产品会随水蒸气一起挥发出来,影响分离效果;

(2) 待升华物质事先应该研碎,以提高升华效率,因为升华发生在物质的表面上;

(3) 要控制好升华物质温度,温度太低,升华太慢甚至不能升华;温度太高,有可能导致产品发黄甚至分解,升华温度一定要控制在固体化合物熔点以下。

10.3.6 干燥及干燥剂的使用

1. 液体有机物的干燥

(1) 干燥剂的选择

液体有机化合物的干燥,通常是用干燥剂直接与其接触,因此选择干燥剂时要考虑以下因素:

① 不能与被干燥的液体有机化合物发生化学反应或发生催化作用;

② 不能溶解于被干燥的液体有机化合物中;

③ 吸水容量大,干燥效能强;

④ 干燥速度快,价格低廉。

表 10-1 各类有机化合物常用的干燥剂

化合物类型	干燥剂
烃、醚	$CaCl_2$, Na, P_2O_5
卤代烃	$CaCl_2$, $MgSO_4$, Na_2SO_4, P_2O_5
醇	K_2CO_3, $MgSO_4$, Na_2SO_4
醛、酸、酚	$MgSO_4$, Na_2SO_4
酮	K_2CO_3, $MgSO_4$, Na_2SO_4, $CaCl_2$
酯	$MgSO_4$, Na_2SO_4
胺	KOH, NaOH, K_2CO_3, CaO
硝基化合物	$CaCl_2$, $MgSO_4$, Na_2SO_4

(2) 干燥剂的用量

确定干燥剂用量的一般原则是:

① 观察被干燥液体的澄清度 很多液体有机物含有少量水时,常呈浑浊状态,如果加入干燥剂后,溶液逐渐变得澄清透亮,说明干燥剂的用量已经足够,否则应补加适量干燥剂继续干燥;

② 观察干燥剂的形态 干燥一段时间后,若干燥剂的大部分棱角还清晰可辨,表明干燥剂的用量已经足够;如果干燥剂附着瓶壁或相互黏结,则表明干燥剂用量不足,应适量补加。

干燥剂的加入量一般为溶液体积的5%左右。

2. 气体的干燥

表 10－2 用于气体干燥的常用干燥剂

可干燥的气体	干燥剂
氨类	CaO、碱石灰、NaOH、KOH
H_2、HCl、CO_2、CO、SO_2、N_2、O_2、低级烷烃、醚、烯烃、卤代烃	无水 $CaCl_2$
H_2、O_2、CO_2、SO_2、N_2、烷烃、乙烯	P_2O_5
H_2、N_2、CO_2、Cl_2、HCl、烷烃	浓 H_2SO_4
HBr	$CaBr_2$、$ZnBr_2$

10.3.7 薄层色谱法

展开剂的选择、薄层色谱的应用及 R_f 值的计算方法。

根据化合物的 R_f 值可以判断两个化合物是否为同一物质。若两化合物在同一条件下的 R_f 值相同，一般说来，它们为同一化合物，若其 R_f 值不同，则肯定为不同的化合物。

10.4 习 题

10.4.1 选择题

1. 从给定的干燥剂中选择合适的干燥剂干燥相应的物质。

(1) 合成乙酸乙酯实验中产品的干燥(　　)。

A. $CaCl_2$　　B. $MgSO_4$

C. NaOH　　D. P_2O_5

(2) 由 95%的乙醇制备无水乙醇(　　)。

A. $CaCl_2$　　B. CaO　　C. KOH

(3) 合成的氯代环己烷(　　)。

A. $CaCl_2$　　B. CaO

C. Na　　D. NaOH

(4) 合成的环己酮(　　)。

A. CaO　　B. NaOH

C. Na　　D. $MgSO_4$

(大连理工大学 2004 年试题)

2. 碘苯与水的混合物进行水蒸气蒸馏时，在 98.2 ℃就沸腾，已知该温度下水的蒸气压为94.98 kPa，蒸出 1 g 碘苯约需用水蒸气的量是(　　)。

A. 11.3 g　　B. 15 g

C. 1.3 g　　D. 0.09 g

(已知大气压为 101.3 kPa，碘的相对分子质量是 127。)

(大连理工大学 2004 年试题)

3. 正确处置实验残留金属钠的方法是(　　)。

A. 埋在土里　　B. 用乙醚浸泡

C. 用乙醇分解　　D. 直接倒入下水道

E. 以上都不对

(中山大学 2005 年试题)

4. 用有机溶剂(70%乙醇)重结晶加热溶解被提纯物时,选择合适的装置是(　　)。
   A. 石棉网上加热的回流装置　　B. 水浴加热的回流装置
   C. 用烧杯加热溶解　　(中山大学2006年试题)
5. 能用于有机物及电器引起的火灾灭火的灭火器是(　　)。
   A. 泡沫灭火器　　B. 二氧化碳灭火器　　C. 1211灭火器　　(中山大学2006年试题)
6. 色谱法在有机化学上的应用很广,用于跟踪化学反应进行情况时常采用(　　)。
   A. 薄层层析　　B. 柱色法　　C. 纸色法　　(中山大学2006年试题)
7. 有机化学实验中常用萃取操作提取或纯化有机化合物,实验常用的仪器是(　　)。
   A. 有(长)颈漏斗　　B. 无(短)颈漏斗　　C. 分液漏斗　　(中山大学2006年试题)

10.4.2 简答题

1. 回答下列问题。
   (1) 当一个反应结束,一般会加水并用适当的有机溶剂在分液漏斗中萃取。怎样判定含有产物的有机溶剂在分液漏斗的上层还是下层呢?
   (2) 怎样用薄板层析(TLC)来判断反应过程?　　(华东理工大学2002年试题)
2. 什么情况下宜用水蒸气蒸馏方法分离和提纯有机化合物?用水蒸气蒸馏的物质必须具备什么条件?　　(大连理工大学2004年试题)
3. 蒸馏时加入沸石的作用是什么?减压蒸馏时通过什么方法起到同样的作用?
   (中山大学2002年试题)
4. 有机实验中使用了多种漏斗,请说出四种漏斗的名称和它们的用途。　　(中山大学2002年试题)
5. 色谱方法有哪几种?它们在有机合成中有什么用途。　　(中山大学2002年试题)
6. 干燥有机化合物的方法有哪些?请简述它们的适用范围。　　(中山大学2002年试题)
7. 有机合成的溶剂一般需进行充分干燥后才能使用。请问常用的干燥方法有哪些?氯仿、二氯甲烷等卤代烃能否用金属钠进行干燥,为什么?　　(复旦大学2004年试题)
8. 在有机化合物重结晶过程中,加热溶解时有时会出现油状物,可能原因是什么?解决办法主要有哪些?　　(中山大学2004年试题)
9. 萃取时容易乳化,可以采取哪些措施加以解决?　　(中山大学2004年试题)

10.4.3 鉴别分离题

1. 以呋喃甲醛为原料,制备呋喃甲醇和呋喃甲酸。反应结束后,产物如何分离、提纯?(请用操作流程图表示)　　(中山大学2003年试题)
2. 检查一份久藏的苯甲醛有没有氧化变质,采用什么方法?如何分离苯甲醛和氧化物?请用框图拟出操作步骤(苯甲醛的沸点为170 ℃)。　　(上海交通大学2004年试题)
3. 有一混合物(50 g),其中含甲苯(30 g)、苯胺(25 g)和苯甲酸(5 g)。请根据它们的化学、物理性质,选合适试剂,设计一个合理方法,从混合物中分离出纯净的甲苯、苯胺和苯甲酸(用操作流程图表示)。　　(天津大学1997年试题)
4. 现有甲苯用高锰酸钾氧化制得的粗苯甲酸5 g,其中含有少量杂质,并带有颜色。通常情况下苯甲酸为白色晶体,密度1.27,mp 122℃,微溶于冷水、溶于沸水,乙醇,乙醚,氯仿,苯等溶剂。请用重结晶方法提纯苯甲酸,叙述操作过程。　　(北京理工大学2006年试题)

5. 在有机合成中使用乙醚、THF等醚类溶剂时，如何检验是否存在有过氧化物？若有，一般可通过什么方法除去？（复旦大学2003年试题）
6. 如何用简便实用的方法提纯下列化合物：
   (1) 乙醚中含有少量的水；
   (2) 溴丁烷中含少量的正丁醇和正丁醚；
   (3) 苯胺中含有少量的硝基苯；
   (4) 乙酸乙酯中含有少量的乙醇和乙酸；
   (5) 苯甲醇中含有少量苯甲醛。（兰州大学2001年试题）

10.4.4 反应题

1. 以甲苯为溶剂，在 N_2 存在下环戊基甲醛与1.1 mol Et_2NH 在装有分水器的装置中加热回流反应5 h，除去溶剂，所得产物1以无水乙醇为溶剂与1.1 mol甲基乙烯基酮加热回流反应20 h，所得产物2冷却后再加NaOH调节pH为9～10再加热回流反应15 h，冰水稀释，乙醚萃取，用稀盐酸、饱和食盐水洗涤，干燥后蒸馏得产物3。3的波谱数据：IR：1 680 cm^{-1}，δ(1H)：1.60～1.95 (10H，m)，2.25(2H，t)，5.68(1H，d，J=10 Hz)，6.75(1H，d，J=10 Hz)。
   (1) 给出1、2、3的结构和所有的反应方程式；
   (2) 画出分水器装置示意图；
   (3) 最后的处理中为何用稀盐酸、饱和食盐水洗涤并干燥后才蒸馏产物。（华东理工大学2003年试题）
2. TLC是有机合成中常用的跟踪反应进行程度的方法，请问在以下反应中，是否能直接取样进行TLC检测反应进行程度？如果不能，则应该如何作适当的前处理，再进行TLC检测？
   (1) $NaBH_4$ 还原酮的反应；
   (2) 苯甲酸与邻苯二胺在多聚磷酸(PPA)作用下关环成苯并咪唑；
   (3) 苯环的Friedel-Crafts酰基化反应。（中山大学2004年试题）
3. 双酚A[2,2-双(4-羟基苯基)丙烷]的制备步骤如下：
   在100 ml三口烧瓶中，加入10 g苯酚及17 ml甲苯，再缓缓加入7 ml 80%硫酸，然后在搅拌下加入0.5 g“591”助催化剂，最后迅速滴加4 ml丙酮，控制反应温度小于35 ℃。滴加完毕后，在35～40 ℃下继续搅拌2 h。将产物倒入50 ml冷水中，静置，待完全冷却后，过滤，用冷水将固体产物洗涤至滤液不显酸性，得粗产物。粗产物可用甲苯重结晶。
   回答下列问题。
   (1) 写出合成反应的反应式。
   (2) 预测合成反应可能有的副反应(用反应式表示)。
   (3) 在反应中甲苯起什么作用？
   (4) 画出反应装置图，标明仪器名称。
   (5) 画出重结晶操作中制备热的饱和溶液的装置图。
   (6) 用甲苯重结晶可除去什么杂质？
   (7) 重结晶操作应该注意些什么问题？（大连理工大学2002年试题）
4. 写出苯甲酸和乙醇反应生成苯甲酸乙酯的反应方程式，为了使反应能进行到底，应采取什么措施？试画出反应装置简图。（华中科技大学2004年试题）
5. 实验室合成乙酰水杨酸时，应用邻羟基苯甲酸(俗称水杨酸)在浓硫酸催化下与乙酸酐作用制得。产品乙酰水杨酸为白色针状或板状晶体，熔点135～138℃，微溶于水，易溶于乙醇。原料

水杨酸为白色针状晶体，熔点 159℃，微溶于水，易溶于乙醇和沸水。根据所学知识完成下列问题：

(1) 该实验的反应原理是什么？

(2) 试设计该实验的操作过程，对玻璃仪器有什么特殊要求？

(3) 如何精制乙酰水杨酸？

(4) 如何鉴定合成产物是乙酰水杨酸？

6. 由乙酸和异戊醇的酸催化反应制备乙酸异戊酯的实验操作如下：在干燥的 50 mL 圆底烧瓶中加入乙酸(12 mL)，异戊醇(9 mL)和浓硫酸(0.5 mol)，摇匀后装上Dean-Stark water separator(1)，加热回流 1～1.5 h。反应液转移到分液漏斗中，用 15 mL 冷水淋洗烧瓶内壁，洗涤液并入分液漏斗，摇荡后分去水层，有机层分别用 10 mL 10%碳酸氢钠溶液(2)，饱和食盐水溶液洗涤。干燥(3)后蒸馏收集 138～142℃的馏分，称重。

请就上述叙述中的黑体标号回答下列问题。

(1) 此处使用"Dean-Stark water separator"的目的是什么？

(2) 此洗涤的目的是什么？此操作应该注意什么问题？

(3) 此处可使用的干燥剂是哪种？(　　)

A. $CaCl_2$　　B. Na_2SO_4　　C. NaOH　　D. $MgSO_4$

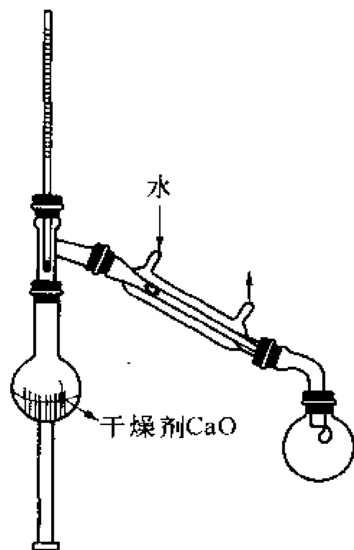
E. 4Å 分子筛

(4) 该反应也可以在环己烷(或者苯)中进行，但是环己烷(或者苯)并不参与反应，那么环己烷(或者苯)的作用是什么？

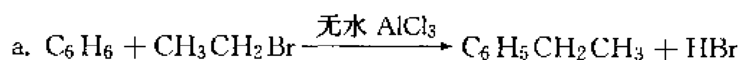
7. (1) 照下列试验要求，设计并画出反应装置图，标明装置中的仪器名称，指出所用的加热方法：在 100 mL 三口烧瓶中，加入 10 g 苯酚及 17 mL 甲苯，再缓慢加入 7 mL80%硫酸，然后在搅拌下加入 0.5 g"591"助催化剂，最后迅速滴加 4 mL 丙酮，控制反应温度小于 35℃。滴加完毕后，在 35～40℃下继续搅拌 2h。

(2) 指出下列蒸馏装置及操作中的错误，说明错误原因。

(大连理工 2005 年试题)



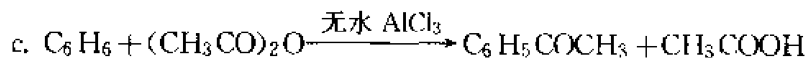
8. 实验室常用傅氏(Friedel-Crafts)反应制备烷基芳烃和芳香酮化合物，如：



a. $C_6H_6 + CH_3CH_2Br \xrightarrow{\text{无水 } AlCl_3} C_6H_5CH_2CH_3 + HBr$



b. $C_6H_6 + C_6H_5COCl \xrightarrow{\text{无水 } AlCl_3} C_6H_5COC_6H_5 + HCl$



c. $C_6H_6 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{\text{无水 } AlCl_3} C_6H_5COCH_3 + CH_3COOH$

请回答：

(1) 上述反应要控制好哪些关键条件？为什么？

(2) 上述三实验中无水氯化铝的用量各是多少？

(3) 上述三实验在反应结束后，都是把经冷却后的反应混合物在搅拌下倒入浓 HCl 与冰的混合液中(冰解)，为什么？

(4) 这类反应常采用在激烈搅拌下向反应瓶中滴加其中某一原料的方法进行。请画出合理的反应装置图。

10.5 习题参考答案

10.5.1 选择题

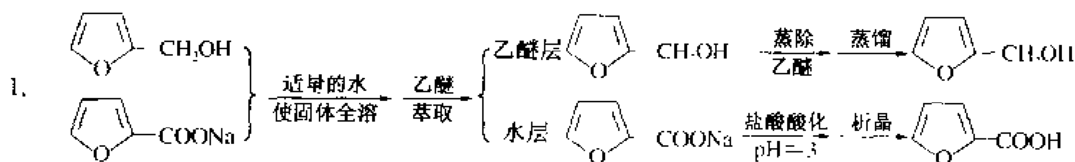
1. (1) B (2) A (3) A (4) D 2. C 3. C 4. B 5. B 6. A 7. C

10.5.2 简答题

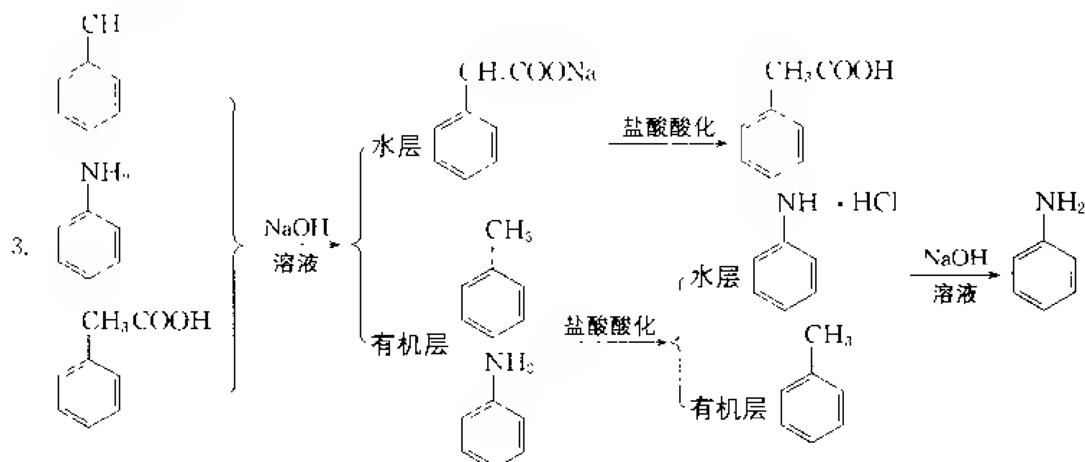
1. (1) (见 10.1.4)
   (2) 每个有机化合物在相同的实验条件下，其 R_f 值是确定的。因此，可利用用原料和反应液的 R_f 值进行比较来跟踪反应进程。
2. 详见本章"10.3.2"。
3. 加入沸石的目的是为了防止液体爆沸。减压蒸馏时，为了平稳地蒸馏，避免液体过热而产生暴沸溅跳现象，可在减压蒸馏瓶中插入一根末端拉成毛细管的玻璃管，毛细管口距瓶底约 1～2 mm。
4. 常用的四种漏斗是三角漏斗、布氏漏斗、分液漏斗和滴液漏斗。三角漏斗一般用于转移液体；布氏漏斗一般用于减压过滤；分液漏斗一般用于溶液的萃取和分离；滴液漏斗一般用于滴加液体。
5. 主要有薄层色谱法、柱色谱、纸色谱、气相色谱、高压液相色谱等。
   TLC 常用于：有机化合物的分离与鉴定；在有机合成反应中还可用来检测反应过程；在柱色谱分离中，常常利用 TLC 来确定其分离条件和监控过程的进程。柱色谱主要用于分离和提纯有机混合物，从而得到两种或多种单一的纯组分。纸色谱和薄层色谱一样，主要用于分离和鉴定有机化合物。纸色谱多用于多官能团或高极性化合物如糖、氨基酸等的分离。气相色谱主要用于分离和鉴定气体和挥发性较强的液体混合物，对于沸点高、难挥发的物质可用高压液相色谱进行分离鉴定。
6. 详见本章"10.1.10"。
7. 有机溶剂一般是通过用干燥剂干燥或共沸蒸馏干燥。卤代烃不能用金属钠进行干燥，因为钠与卤代烃相遇有爆炸危险。
8. 可能是溶剂的沸点高于溶质的熔点。
   应选用沸点低于溶质熔点的溶剂。如果待重结晶物质的熔点非常低，不能选出沸点较低的溶剂时，则应在比熔点低的温度下溶解固体。
9. 详见本章"10.3.4"。

10.5.3 鉴别分离题

1.



2. 苯甲醛若氧化，则氧化产物应该是苯甲酸。最简单的方法可用 pH 试纸来检测。苯甲醛的沸点较高为 170 ℃，直接采用减压蒸馏的方法。

3. 

4. (1) 取 5 g 粗苯甲酸，放入 150 mL 锥形瓶中，加入一定量的水，石棉网上加热至沸腾，等固体完全溶解。若有尚未完全溶解的固体，可继续加入少量热水，每次少量，直至完全溶解后，再多加 2～3 mL 水，移去火源，稍冷后加入少许活性炭，稍加搅拌后继续加热 5～10 min。

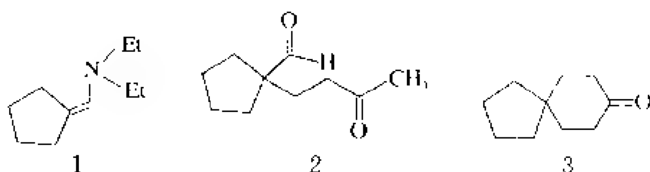
(2) 安装好预热过的抽滤转装置，将上述热溶液趁热抽滤，滤液倒入干净的烧杯中，慢慢冷却至室温，待晶体完全析出后，再进行抽滤，用少量水洗涤漏斗中的晶体，用玻璃塞挤压晶体，直至抽干。取出晶体，放在培养皿中摊开晾干或用红外灯烘干，称重计算收率。

5. 取少量的乙醚或 THF 和等体积的 2%碘化钾溶液，加入数滴稀盐酸，振摇，如能使淀粉溶液呈蓝色或紫色，为正反应。然后把乙醚置于分液漏斗中加入相当乙醚体积 1/5 的新配的硫酸亚铁溶液，猛力振荡后，分去水层。硫酸亚铁溶液的制备：取 100 ml 水，慢慢加入 6 ml 浓硫酸，再加入 60 g 硫酸亚铁溶液溶解而成。

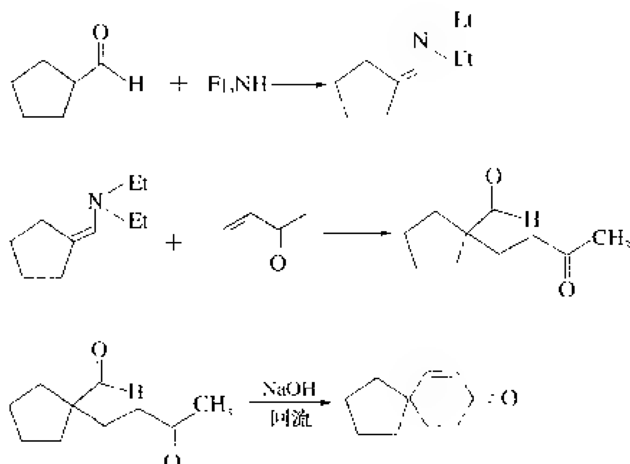
6. (1) 可使用干燥剂干燥，如浓硫酸及金属钠或无水氯化钙 五氧化二磷。(2) 先用浓 H_2SO_4 洗涤，再用水萃取。(3) 减压蒸馏。(4) 先后用碳酸氢钠溶液和饱和食盐水洗涤。(5) 减压蒸馏。

10.5.4 反应题

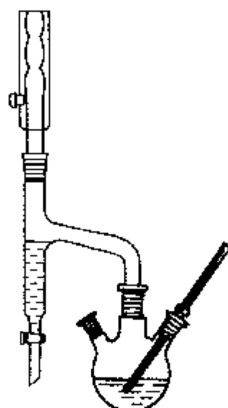
1. (1) 结构：



反应方程式：



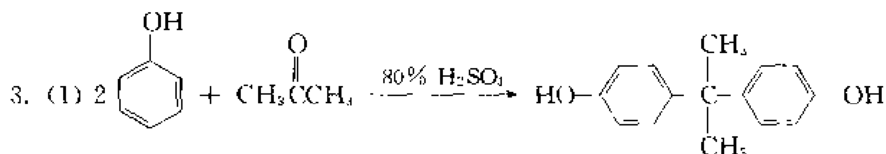
(2)



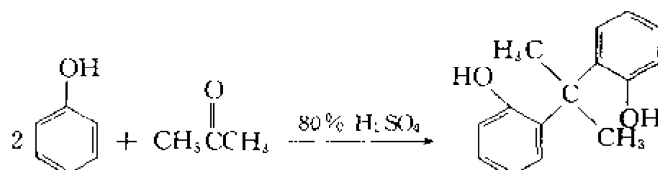
(3) 洗涤除去杂质;干燥除去水

2. (1) 不能,要先酸化。(2) 不能,要先碱化。(3) 不能,要先酸化。

3. (1)



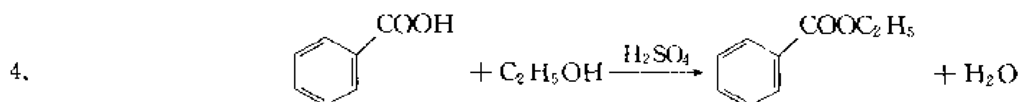
(2) 可能的副反应:



(3) 反应溶剂。(4) (略) (5) 详见本章"10.1.7"。

(6) 可除去未反应的原料苯酚,及邻位取代的副产物等。(7) 详见本章"10.3.3"。

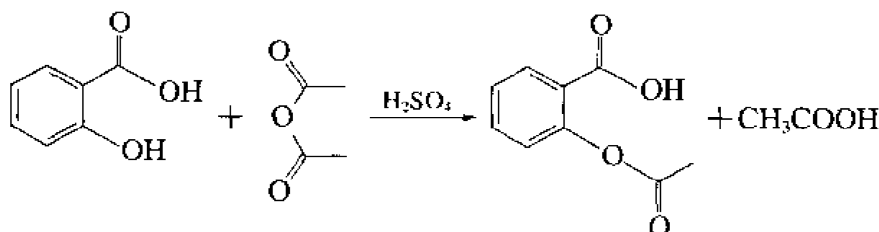
4.



为了能使反应进行到底,可安装回流分水装置,边反应边将生成的水除去。

装置图略。

5. (1) 反应原理:



(2) 在 100 mL 锥形瓶中依次加入 1.38 g(0.01 mol)水杨酸、4mL(0.04 mol)乙酸酐和 4 滴浓硫酸摇匀,使水杨酸溶解。将锥形瓶置于 60~70℃水浴中,加热 10 min,不时地振摇。停止加热,待反应混合物冷却至室温后,缓缓加入 15 mL 水,边加边振摇。将锥形瓶放在冷水浴中冷却,有晶体析出,抽滤,并用少量水洗涤,抽干得乙酰水杨酸粗品。

(3) 往粗品中滴加 10%的碳酸氢钠水溶液至不再有二氧化碳产生为止,抽滤除去不溶性物质(水杨酸可能自身聚合)。再往滤液中缓缓滴加 20%的盐酸,边加边搅拌,会有晶体析出(冰浴冷却),抽滤,水洗,抽干。可用 1%的三氯化铁溶液检验是否还有水杨酸的存在,如果需要可进一步用水-乙醇混合溶剂重结晶提纯。

(4) 可以通过测定固体熔点的方式。

6. (1) 及时除去反应中生成的水,以使反应进行到底。

(2) 除去反应剩余的乙酸。因为乙酸与碳酸氢钠反应会生成二氧化碳气体。所以在做萃取操作时,一定要不断地放气。

(3) D。

(4) 用环己烷或苯来带水,有利于回流分水。

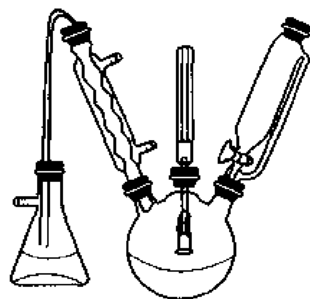
7. (1) 三口烧瓶配置搅拌棒、滴液漏斗、温度计、加热装置。具体装置略。可用水浴加热。(2) 没有放置石棉网,加热不均,易发生爆炸;冷凝水进出方向不对,应为下进上出;温度计放置位置不对,温度计水银球上端与支管下沿保持水平。

8. (1) 所用仪器和试剂应是干燥无水的,因为氯化铝遇水或潮气会分解失效;应连接气体吸收装置,并通过干燥

管，因为生成的 HCl 气体具有腐蚀性，同时隔绝潮气。

（2）a. 烷基化反应，无水三氯化铝与卤代烷用量比为 1∶1；b. 酰氯酰基化反应，因与羰基络合，无水三氯化铝用量为酰氯的两倍；c. 无水三氯化铝用量为酰氯的两倍。

（3）此过程为酸解过程，目的是分解三氯化铝与反应物所形成的配合物。

（4）

附录 1

硕士生入学考试模拟试题及参考答案

模拟试题一

一、选择题(每题 2 分,共 18 分)

1. 下列哪个投影式与 $\begin{array}{c} CH_3 \\ H\!-\!\!\!+\!\!\!-\!Br \\ C_2H_5 \end{array}$ 互为对映体(　　)。

A. $\begin{array}{c} H \\ H_3C\!-\!\!\!+\!\!\!-\!C_2H_5 \\ Br \end{array}$　B. $\begin{array}{c} C_2H_5 \\ H\!-\!\!\!+\!\!\!-\!Br \\ CH_3 \end{array}$　C. （纽曼投影式：前碳 Br、CH_3、H_3C；后碳 H、H、H）

2. 下列关于物质酸性大小的排列顺序正确的是(　　)。

A. 气相中，$CH_3CH_2OH>(CH_3)_2CHOH>(CH_3)_3COH$

B. $HOCH_2CH_3>HOCH_2CH_2Cl$

C. $H-C{\equiv}C-CH_2COOH > H_2C{=}CH-CH_2COOH > CH_3CH_2COOH$

D. 苯甲酸（C_6H_5COOH）> 对硝基苯甲酸（$p\text{-}O_2NC_6H_4COOH$）

3. 苯酚在 NaOH 中与 $CHCl_3$ 反应生成(　　)。

A. 水杨醛　B. 苯甲醛

C. 邻羟基苯三氯甲烷　D. 邻羟基苯二氯甲烷

4. $CH_3CH_2CH_2COOEt \longrightarrow CH_3CH_2CH_2COCH_2CH_2CH_3$ 选用(　　)试剂。

A. ① Na/二甲苯，② H_3O^+，△　B. $LiAlH_4$

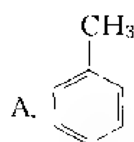
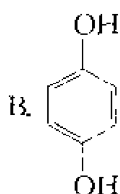
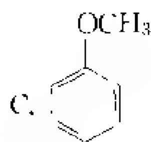
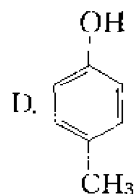
C. Na+EtOH　D. Na(Hg)/HCl

5. 下面分离苯、苯胺、苯酚和苯甲酸混合物哪个方案可行？(　　)

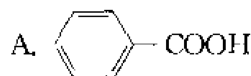
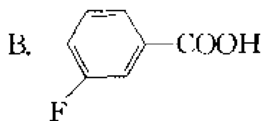
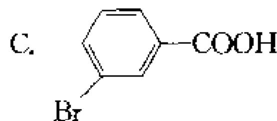
A. 乙醚，$NaHCO_3$，NaOH，HCl　B. 乙醚，NaOH，HCl

C. 蒸馏　D. 重结晶

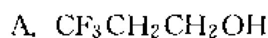
6. 按沸点顺序排列下述化合物(　　)。

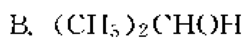





7. 酸性由大到小排列(　　)。

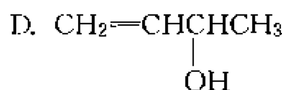




8. 下列化合物脱水反应的相对活性由大到小顺序(　　)。

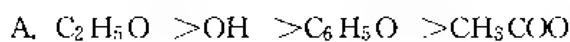

A. $CF_3CH_2CH_2OH$


B. $(CH_3)_2CHOH$

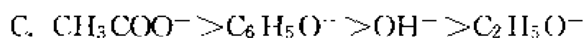

C. $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$


D. $CH_2{=}CHCH(OH)CH_3$

9. 下列离子与 CH_3Br 进行 S_N2 反应活性顺序(　　)。

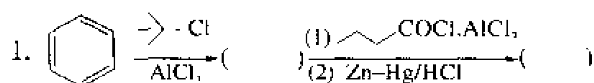

A. $C_2H_5O^- > OH^- > C_6H_5O^- > CH_3COO^-$

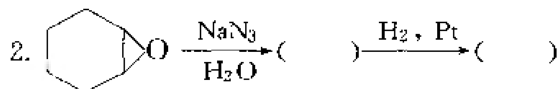

B. $OH^- > C_2H_5O^- > CH_3COO^- > C_6H_5O^-$

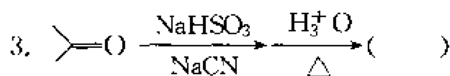

C. $CH_3COO^- > C_6H_5O^- > OH^- > C_2H_5O^-$

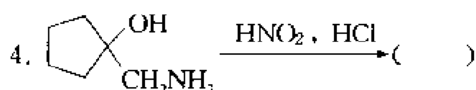

D. $C_6H_5O > CH_3COO^- > C_2H_5O^- > OH^-$

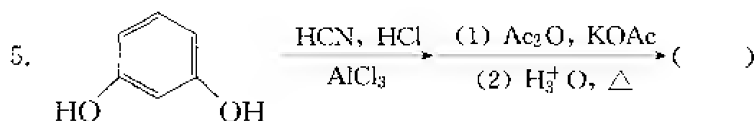
二、填空题(每题 2 分,共 18 分)

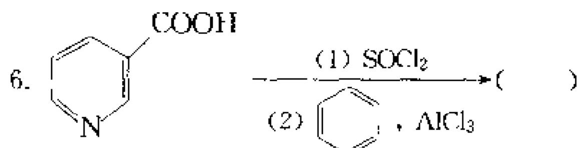
1. 

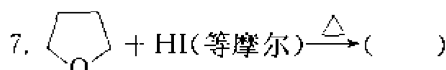
2. 

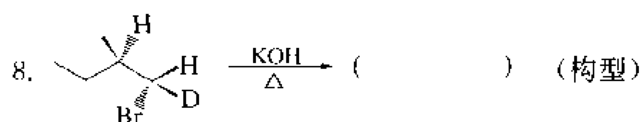
3. 

4. 

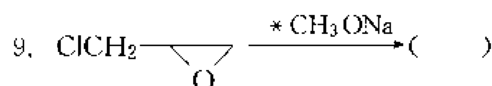
5. 

6. 

7. 



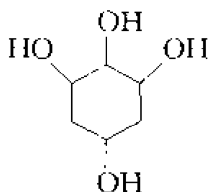
8. （构型）



9.

三、简答题（每题4分，共16分）

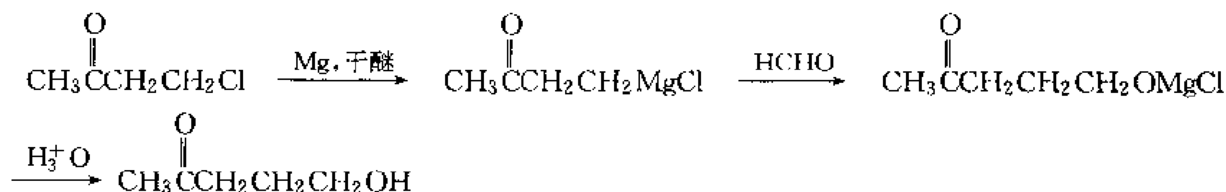
1. 写出2,4-二氯戊烷可能的立体异构体的Fischer投影式；指出对映体，非对映体及内消旋体；标出每个手性碳原子的R,S构型。
2. 下列化合物有几个手性碳原子？有几种立体异构体？



3. 用紫外光谱鉴别下列各组化合物：

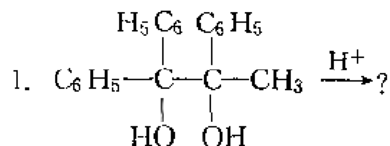


4. 下列反应有无错误？若有错误，请指出错误之处。

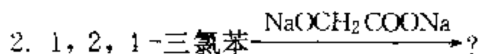


四、机理题（每题5分，共15分）

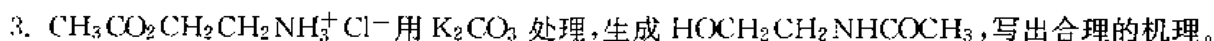
预料下述反应的主要产物，并提出合理的、分步的反应机理。（用弯箭头表示电子对的转移，用鱼钩箭头表示单电子的转移，并写出各步可能的中间体）



1.



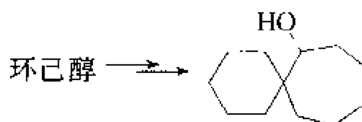
2. 1，2，4-三氯苯 $\xrightarrow{NaOCH_2COONa}$?

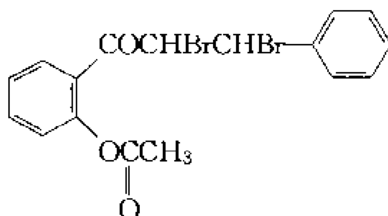


3. $CH_3CO_2CH_2CH_2NH_3^+Cl^-$用$K_2CO_3$处理，生成$HOCH_2CH_2NHCOCH_3$，写出合理的机理。

五、合成题（每题 5 分，共 15 分）

1. 如何完成下列转变？



2. 由苯酚，乙烯出发合成 。

3. 由苯酚，苯甲醛等为主要原料合成化合物：

六、推断结构题（每题 6 分，共 12 分）

1. 某化合物 A($C_8H_{14}O_3$)，对 NH_2OH，$FeCl_3$ 都呈正反应，但对 $NaHSO_3$ 无反应，A 与稀 NaOH 作用后，再酸化得 B($C_6H_{10}O_3$)。B 加热得 C($C_5H_{10}O$)，C 对 NH_2OH 呈正反应，但对 $FeCl_3$，$NaHSO_3$ 都无反应。试推测 A，B，C 的结构式。
2. 化合物 A、B、C 和 D，分子式均为 C_4H_6，在 IR 谱中，A 于 2 200 cm^{-1} 处有吸收峰，B 于 1 950 cm^{-1} 处有吸收峰，C 于 1 580 cm^{-1} 处有吸收峰，而 D 在这些带无吸收，试推测 A、B、C、D 的结构式。

七、实验题（6 分）

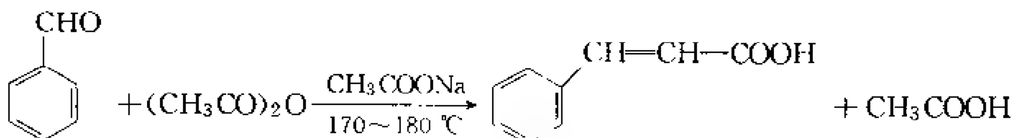
茶叶和咖啡等饮料中含有多种碱，其中以咖啡因为主。咖啡因具有兴奋大脑神经和利尿等作用，可以从茶叶中提取。从茶叶中提取咖啡因的一般操作是利用适当的溶剂（大多为乙醇）在脂肪提取器中连续抽提，再蒸馏除去溶剂，得粗咖啡因，最后利用升华提纯。

问题：(1) 为什么咖啡因可以升华提纯？(2) 得到的咖啡因纯净与否除了可以使用核磁共振等仪器分析法外，还可以用哪些实验方法加以判断？

模 拟 试 题 二

一、选择和填空题（每题 2 分，共 14 分）

1. 下列为制取肉桂酸的反应和条件：



为了从混合物中分离得到肉桂酸应采取以下何种方案？（　　）

A. $\xrightarrow{NaOH}$ $\xrightarrow{水蒸气蒸馏}$ $\xrightarrow{酸化}$ $\xrightarrow{重结晶}$

B. $\xrightarrow{蒸馏}$ $\xrightarrow{NaOH}$ $\xrightarrow{分离}$ $\xrightarrow{酸化}$ $\xrightarrow{重结晶}$

C. 蒸馏

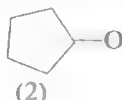
D. 重结晶

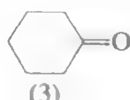
2. 下列四个化合物，作为碳素酸(carbon acid)，哪一个的酸性(即 C—H 键中氢的活性)最大？（　　）

A. 环戊烷　　B. 环戊烯　　C. 1,3-环戊二烯　　D. 1,4-环己二烯

3. 下列酮用硼氢化钠还原反应速度顺序为（　　）。


(1)


(2)


(3)

A. (1)>(2)>(3)　　B. (1)>(3)>(2)

C. (3)>(2)>(1)　　D. (3)>(1)>(2)

4. $CH_3CH_2CH{=}CHCH_3$ 与 NBS 反应的主要产物是（　　）。

A. $CH_2(Br)CH_2CH{=}CHCH_3$　　B. $CH_3CH(Br)CH{=}CHCH_3$

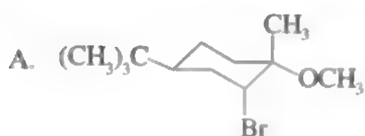
C. $CH_3CH_2CH{=}CHCH_2Br$　　D. $CH_3CH(Br)CH{=}CHCH_2Br$

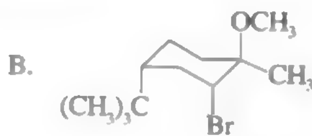
5. 果胶物质的基本结构是（　　）。

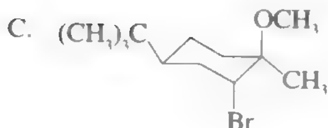
A. D-吡喃半乳糖酸　　B. D-吡喃葡萄糖

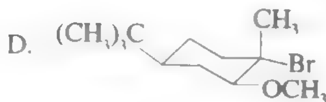
C. D-吡喃阿拉伯糖　　D. D-吡喃木糖

6. 1-甲基-4-叔丁基环己烯与溴在稀甲醇溶液中的加成产物是（　　）。

A. 

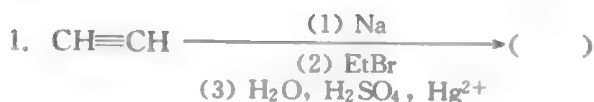
B. 

C. 

D. 

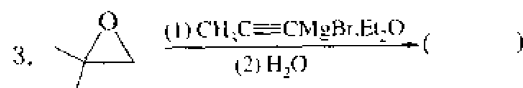
7. 二甲基环己烷有（　　）个可分离的立体异构体，其中有（　　）个有光学活性。

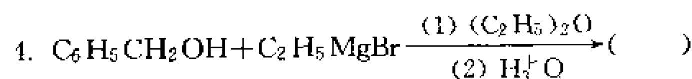
二、写出下列反应的主要有机产物或所需之原料、试剂(如有立体化学问题请注明)(每空 2 分，共 16 分)

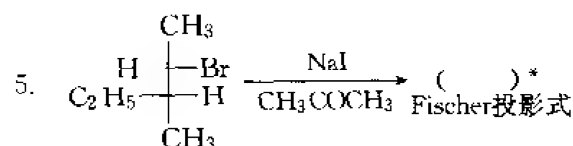


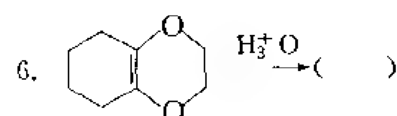
1. $CH{\equiv}CH \xrightarrow[(2)\ EtBr\quad (3)\ H_2O,\ H_2SO_4,\ Hg^{2+}]{(1)\ Na}$（　　）

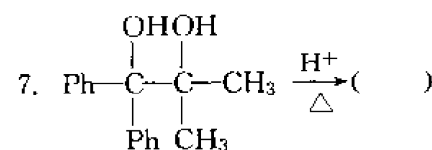


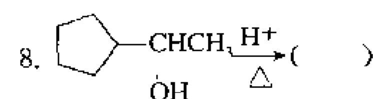




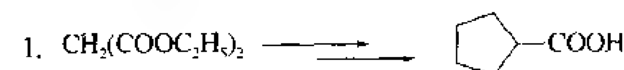




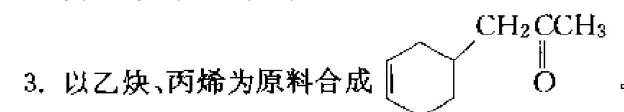




三、合成题(每题 5 分,共 15 分)



2. 由乙烯、甲醛出发合成 1-戊醇。



四、推断结构题(每题 8 分,共 24 分)

1. 化合物 A(C_6H_8O);其 NMR 谱上显示有甲基单峰。Pd-C 催化氢化,A 吸收 1 mol H_2 得 B($C_6H_{10}O$);B 的 IR 谱在 1 745 cm^{-1} 处有强吸收峰。B 与 $NaOD/D_2O$ 作用,所得产物分子式为 $C_6H_7D_3O$;B 与过氧乙酸反应得产物 C($C_6H_{10}O_2$),C 的 NMR 谱表明在 δ=1.9 处有甲基双峰,写出 A~C 的结构式。
2. 用稀冷 $KMnO_4$ 与 E-或 Z-2-丁烯都得到邻二醇,但一个邻二醇的熔点为 19 ℃,另一个邻二醇的熔点为 32 ℃,且两个邻二醇均无旋光性。将熔点为 19 ℃的邻二醇拆分可得到两个旋光度相同,方向相反的对映体。试根据这些信息:

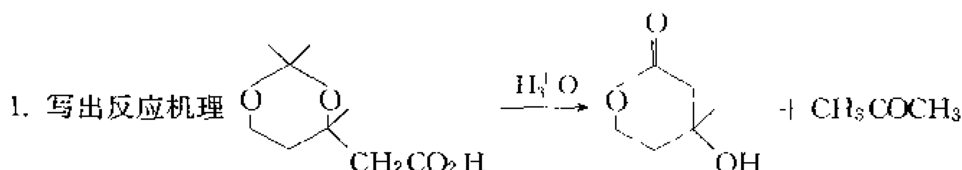
(1) 分别写出 E-或 Z-2-丁烯与稀冷 $KMnO_4$ 反应式,并用 Fischer 式表示出产物的构型;

(2) R/S 标记熔点为 32 ℃的邻二醇的构型；
(3) 同分异构体邻二醇的熔点差异作何解释？

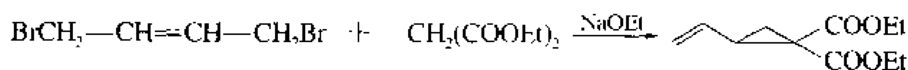
3. 根据下列数据，推测化合物结构：
$C_7H_{12}O_4$
IR：1 735 cm^{-1}
H NMR (δ)：4.25 (q, 4H)　3.38 (s, 2H)　1.31 (t, 6H)

五、机理题(每题 6 分，共 18 分)

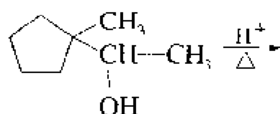
1. 写出反应机理



2. 试为下述反应建议合理的、可能的分步反应机理：



3. 预料下述反应的主要产物，并提出合理的、分步的反应机理。

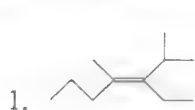


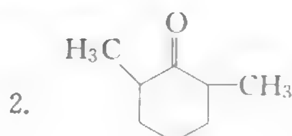
六、问答题(13 分)

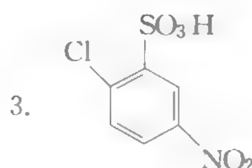
1. (7 分)
有一混合物含苯甲酸 3 g，2,2,4-三甲基戊烷 17 g，苯甲醚 25 g 和微量的苦味酸(已知苯甲酸的熔点 122 ℃，2,2,4-三甲基戊烷的沸点 99 ℃，苯甲醚的沸点 154 ℃，苦味酸是黄色晶体)，设计一个实验分离出各组分。
(1) 画出实验操作流程图。
(2) 说明每步操作使用的主要仪器和装置的名称。
(3) 用什么方法检测液体组分的纯度？
2. (6 分)
说明如何使用化学方法分离苯甲酸和苯甲酸乙酯，并相当纯的回收一部分。

模拟试题三

一、用 IUPAC 系统命名法命名下列化合物，或根据名称写出化合物的结构式，有立体异构时须表明构型(每题2分，共10分)

1. 

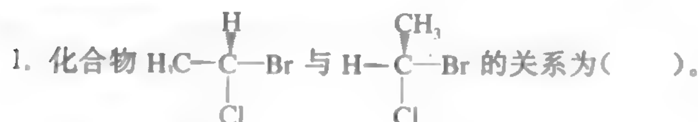
2. 

3. 

4. 

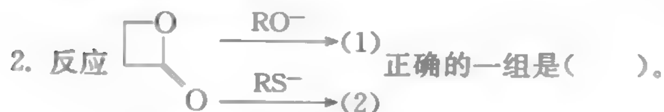
5. (2*R*,3*S*)-3-氯丁醇

二、选择和填空题(每题2分，共14分)

1. 化合物  的关系为( )。

A. 对映体　　B. 非对映体

C. 构象异构体　　D. 同一化合物的两种不同表达式

2. 反应  正确的一组是( )。

A. (1) $HOCH_2CH_2COOR$　　(2) $RSCH_2CH_2COOH$

B. (1) $ROCH_2CH_2COOH$　　(2) $HOCH_2CH_2COSR$

C. (1) $HOCH_2CH_2COOR$　　(2) $HOCH_2CH_2COSR$

D. (1) $ROCH_2CH_2COOH$　　(2) $RSCH_2CH_2COOH$

3. 在低于70℃温度下，叔丁醇和乙醇在稀硫酸催化作用下主要得到( )。

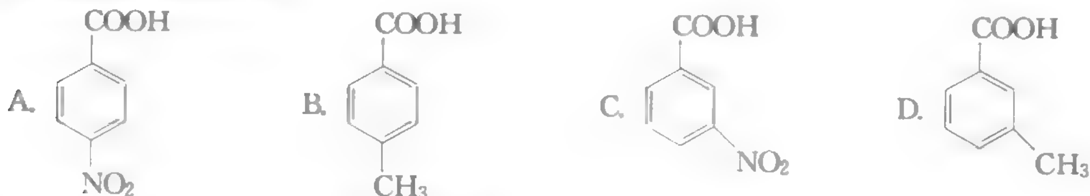
A. $(CH_3)_3C—O—CH_2CH_3$　　B. $(CH_3)_3C—O—C(CH_3)_3$

C. $CH_3CH_2—O—CH_2CH_3$　　D. $CH_2═CH_2$

4. 下列试剂能区别脂肪醛和芳香醛的是( )。

A. 土伦试剂　　B. 费林试剂　　C. 溴水　　D. Ag_2O

5. 酸性由强到弱的顺序为( )。



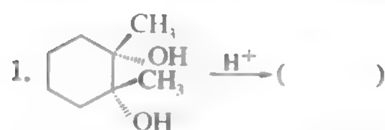
6. 下列干燥剂中，不宜用于干燥低级醇的是( )。

A. 氧化钙　　B. 无水氯化钙　　C. 无水硫酸镁　　D. 无水硫酸钠

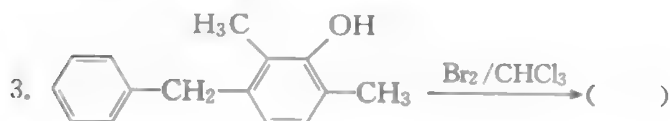
7. 排列下列基团亲核性顺序( )。

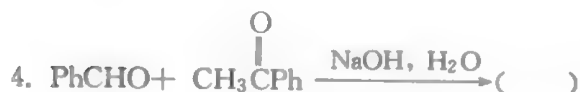
A. SH^- B. PhO^- C. H_2O D. OH^-

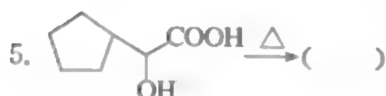
三、写出下列反应的主要有机产物或所需之原料、试剂(如有立体化学问题请注明)(每题 2 分,共 16 分)









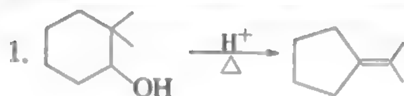


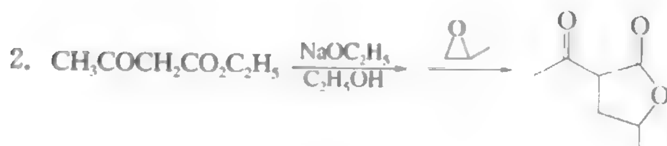


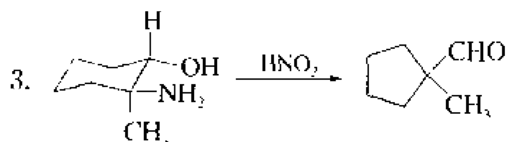




四、试为下列反应建议合理的可能的分步的反应机理(用弯箭头表示电子对的转移,用鱼钩号表示单电子的转移)(每题 5 分,共 15 分)

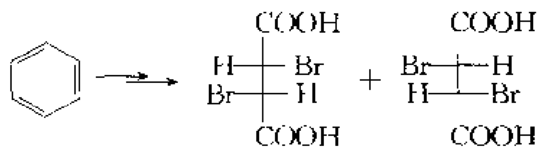




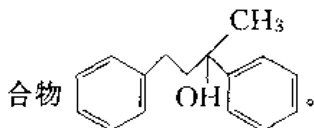
3. 

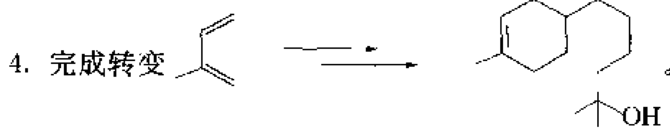
五、合成题(每题 5 分,共 20 分)

1. 如何完成下列转变?



2. 以 C2 有机原料合成化合物 $CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{CH_2CH_3}{\underset{|}{C}H}CH_2COOH$。

3. 由苯,甲苯,丙二酸二乙酯,乙酰乙酸乙酯和不超过三个碳的有机原料及必要的无机试剂合成化合物 。

4. 完成转变 。

六、推断结构题(每题 6 分,共 18 分)

1. 化合物 A 和 B,分子式同为 $C_4H_6O_2$,它们都不溶于 Na_2CO_3 和 NaOH 的水溶液,都可以使 Br_2-CCl_4 溶液褪色,且都有类似于乙酸乙酯的香味,和 NaOH 的水溶液共热后则发生反应。A 的产物为乙酸钠和乙醛,而 B 的产物为甲醇和一个羧酸钠盐,将后者用酸中和后蒸馏所得有机物可以使 Br_2-CCl_4 溶液褪色。试推测 A、B 的结构式。
2. 根据下列数据,推测化合物结构:
   C_6H_8O
   IR: 1 680 cm^{-1}
   质子偶合^{13}C NMR(δ): 22.9(t),25.8(t),38.2(t),129.8(d), 150.6(d),198.7(s)
3. 化合物 A 分子式为 $C_5H_{12}O$,有旋光性,IR 谱表明 3 200~3 400 cm^{-1}处有一宽而强的吸收峰,用碱性 $KMnO_4$ 氧化变为无旋光性的化合物 B。B 的分子式为 $C_5H_{10}O$,B 的 IR 光谱表明在 1 705~1 725 cm^{-1}有强吸收峰,B 的 NMR 谱表明 $\delta=1.1$(二重峰,6H);$\delta=2.1$(单峰,3H);$\delta=2.5$(七重峰,1H),化合物 B 与 $CH_3CH_2CH_2MgBr$ 反应后经水解生成 C,C 是外消旋体。请写出 A、B、C 的结构式。

七、实验题 (7 分)

仔细阅读苯乙酮制备的实验步骤,然后回答问题。

在 100 ml 三口瓶上,分别装置搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管,在冷凝管上端装一氯化钙干燥

管，后者再接一氯化氢气体吸收装置。

在三口瓶中迅速加入 16 g 粉状无水 $AlCl_3$ 和 20 ml 苯，在滴液漏斗中放入 4 ml 新蒸馏过的 $(CH_3CO)_2O$ 和 5 ml 苯的混合液，在搅拌下慢慢滴加乙酐苯溶液（约 10 min）。然后在石棉网上缓慢回流 1 h，放于冰水浴中冷却后，慢慢地倒入 50 g 碎冰和 30 ml 浓盐酸的混合物中，同时搅拌。用分液漏斗分出苯层，水层用苯萃取两次（15 ml/次），合并苯溶液，依次用 5% NaOH 溶液，水各 15 ml 洗涤，苯层用无水 $MgSO_4$ 干燥。将干燥后的粗产物进行蒸馏，可得产品苯乙酮。

请回答下述问题：

(1) 写出反应式；

(2) 为什么反应装置要装有干燥管和气体吸收装置？

(3) 为什么反应中苯要大大过量？

(4) 为什么无水 $AlCl_3$ 与 $(CH_3CO)_2O$ 的摩尔比大于 2∶1？

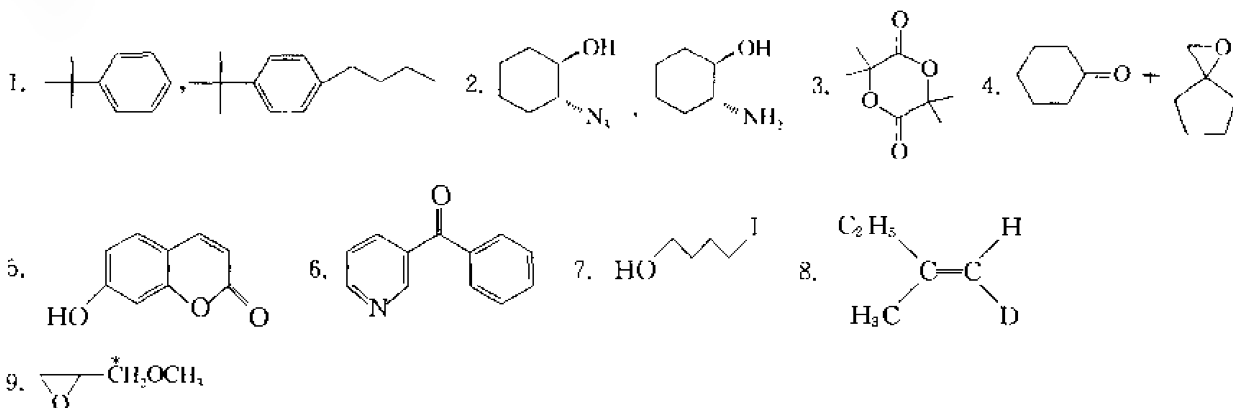
(5) 为什么乙酐要用来滴加？

模拟试题一参考答案

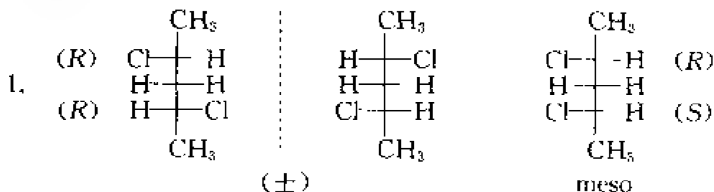
一、选择题

1. B　2. C　3. A　4. A　5. A　6. B>D>C>A　7. B>C>A　8. D>B>C>A　9. A

二、填空题



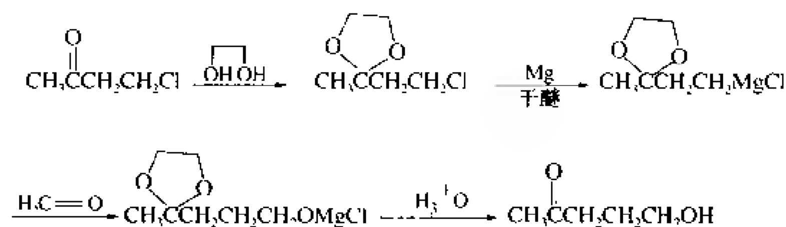
三、简答题



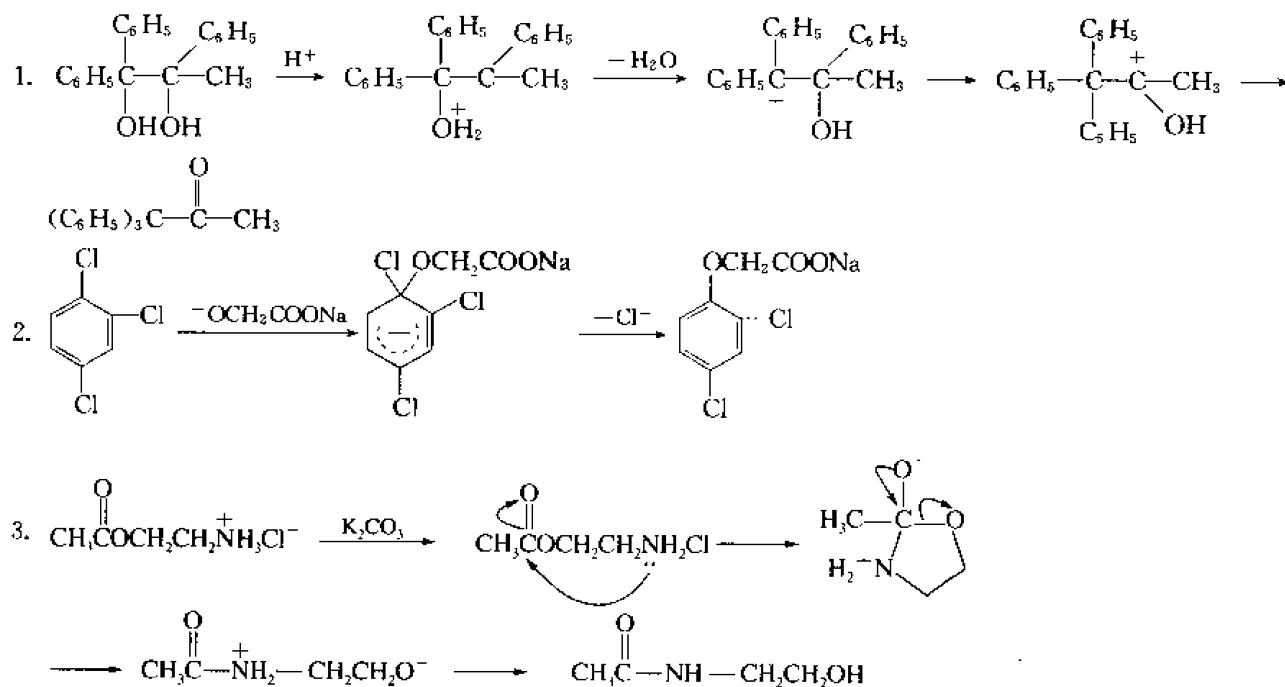
2. 4 个；一对±和四个 meso

3. 前者 UV 吸收波长比后者长

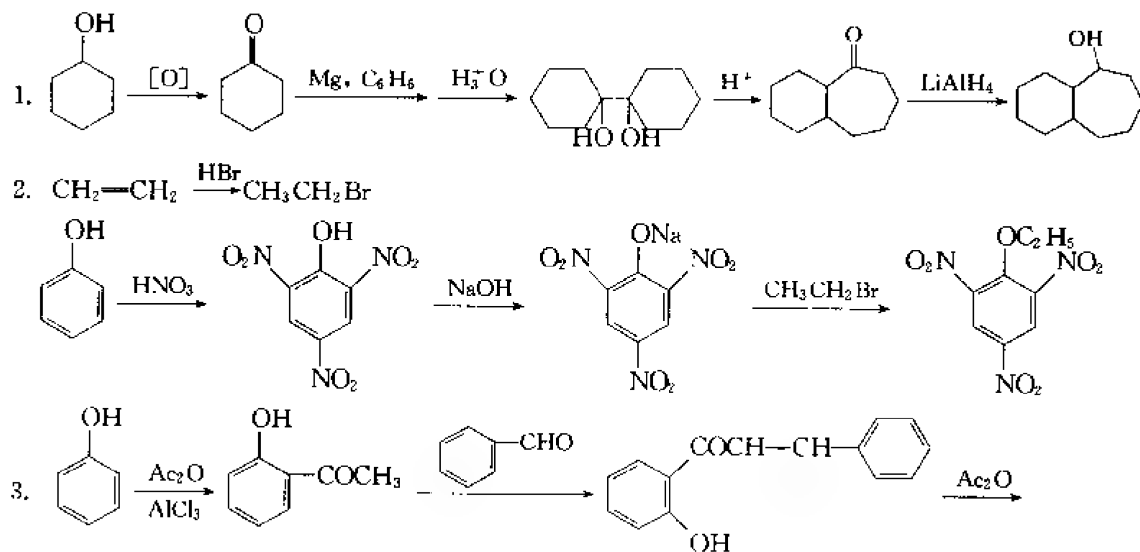
4. 羰基可与 RMgX 反应，须保护

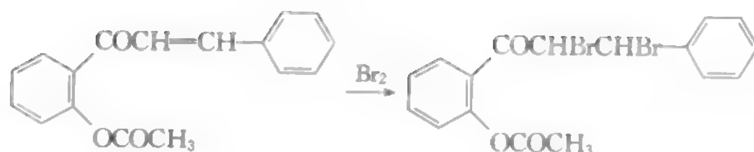


四、机理题

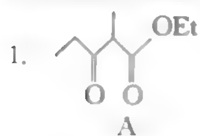
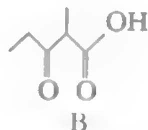


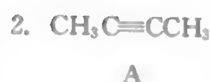
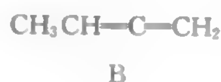
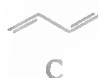
五、合成题





六、推断结构题

1.   

2.    

七、实验题

(1) 咖啡因具有相当高的蒸气压而且杂质的蒸气压与被提纯物的蒸气压有显著差别。

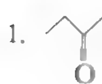
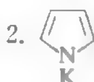
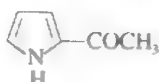
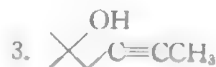
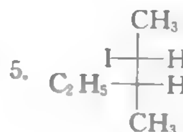
(2) 薄层层析色谱、高压液相色谱法等。

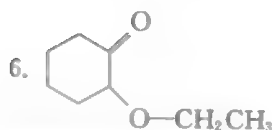
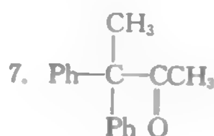
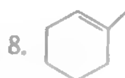
模拟试题二参考答案

一、选择和填空题

1. A 2. C 3. B 4. B 5. A 6. C 7. 9，4

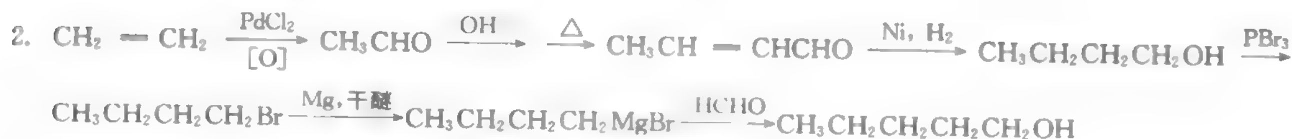
二、

1.  2.  ·  3.  4.  5. 

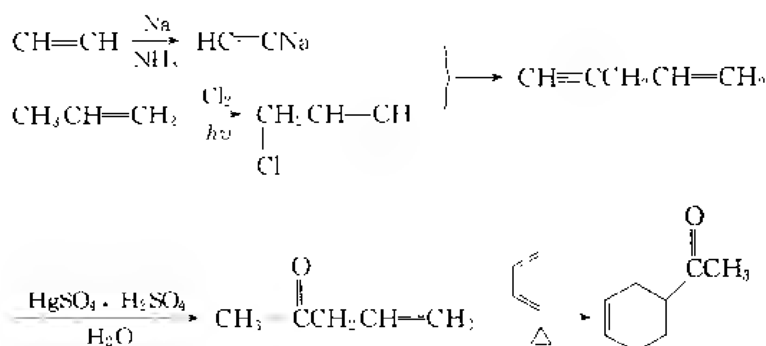
6.  7.  8. 

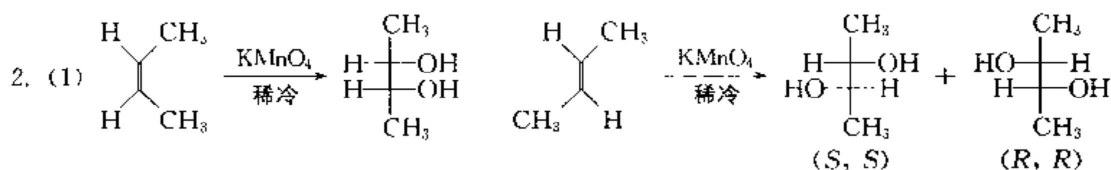
三、合成题

1. 

2. 

3. 

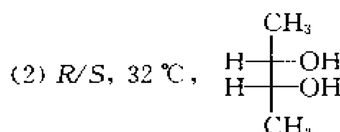


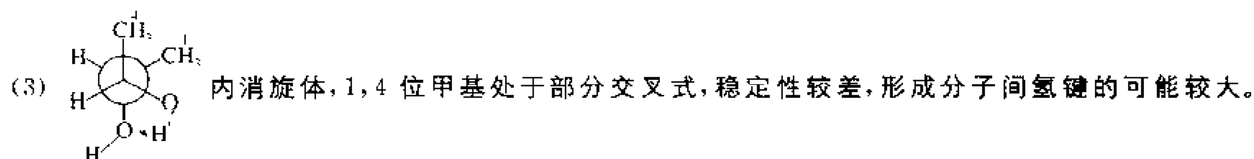


四、推断结构题

1. A　2-甲基-2-环戊烯酮　B　2-甲基环戊酮　C　δ-己酸内酯

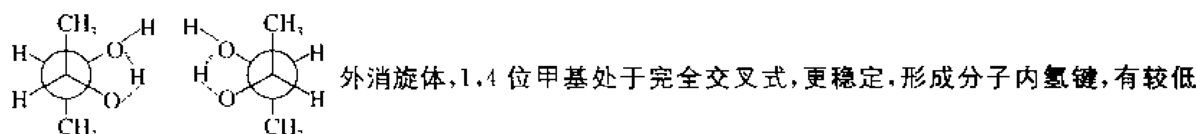
2. (1)





(2) R/S，32 ℃，

(3) 内消旋体，1，4 位甲基处于部分交叉式，稳定性较差，形成分子间氢键的可能较大。

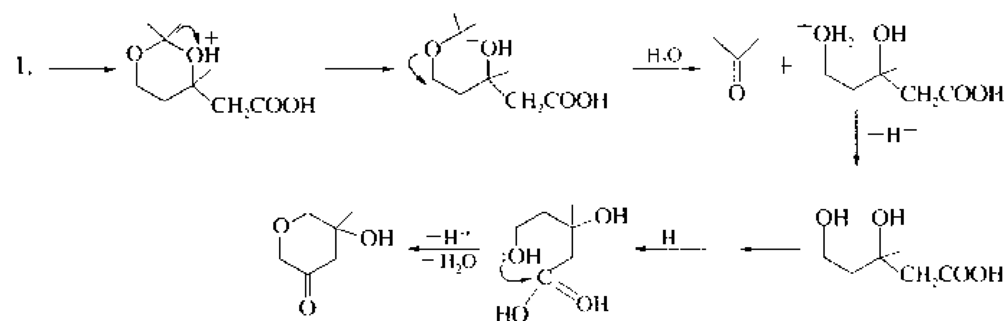


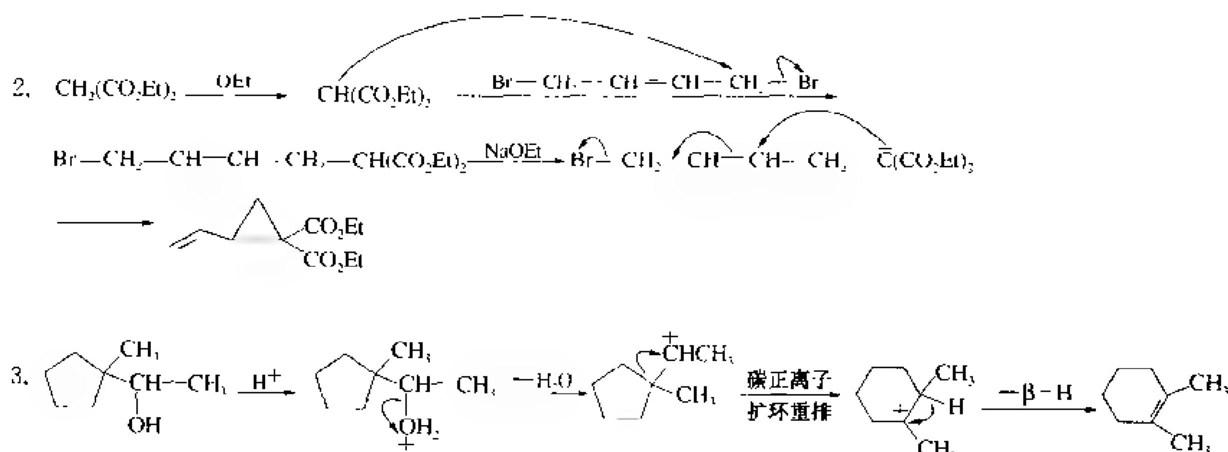
外消旋体，1，4 位甲基处于完全交叉式，更稳定，形成分子内氢键，有较低熔点。

3. $CH_2(COOEt)_2$

五、机理题

1.





六、问答题

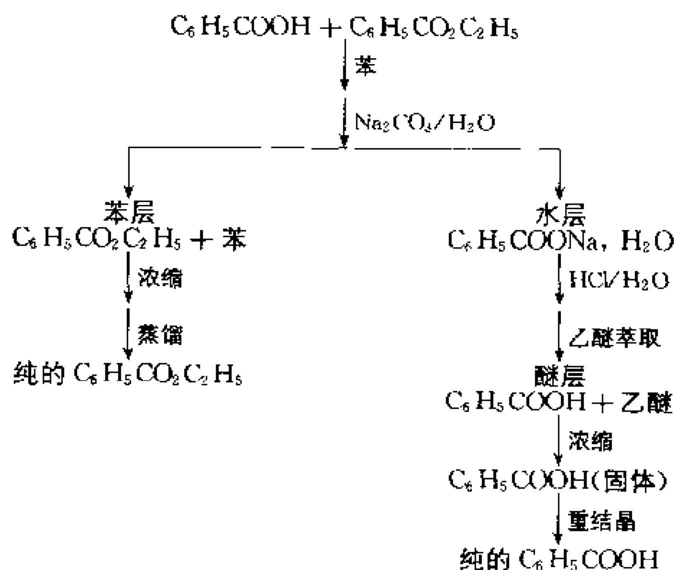
1. (1) 苯甲酸、2,2,4-三甲基戊烷、苯甲醚、苦味酸 $\xrightarrow[\text{溶液}]{NaOH}$

   - 水层 {苯甲酸钠、苦味酸钠} $\xrightarrow{\text{盐酸酸化}}$ {苯甲酸、苦味酸} $\xrightarrow[\text{除去微量的苦味酸}]{\text{重结晶}}$ 苯甲酸
   - 有机层 {2,2,4-三甲基戊烷、苯甲醚} $\xrightarrow{\text{减压蒸馏}}$ {前馏分：2,2,4-三甲基戊烷；后馏分：苯甲醚}

   (2) 主要用到减压蒸馏装置、重结晶装置、分液萃取装置。减压蒸馏系统包括蒸馏、抽气(减压)以及在它们之间的保护及测压装置三部分。重结晶装置包括回流装置、热抽滤装置。分液萃取装置主要用到分液漏斗。

   (3) 薄层层析(TLC)、沸点、测折光率等简易方法可粗略的判断物质的纯度，而气相色谱、高压液相色谱等可准确地测定出物质的含量。

2. 利用苯甲酸的酸性将二者分开，再提纯。

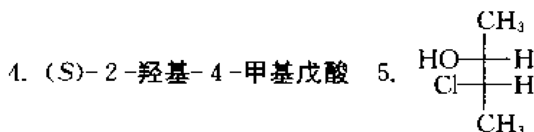


模拟试题三参考答案

一、

1. (E)-2,4-二甲基-3-乙基-3-庚烯　2. 2,6-二甲基环己酮　3. 2-氯-5-硝基苯磺酸

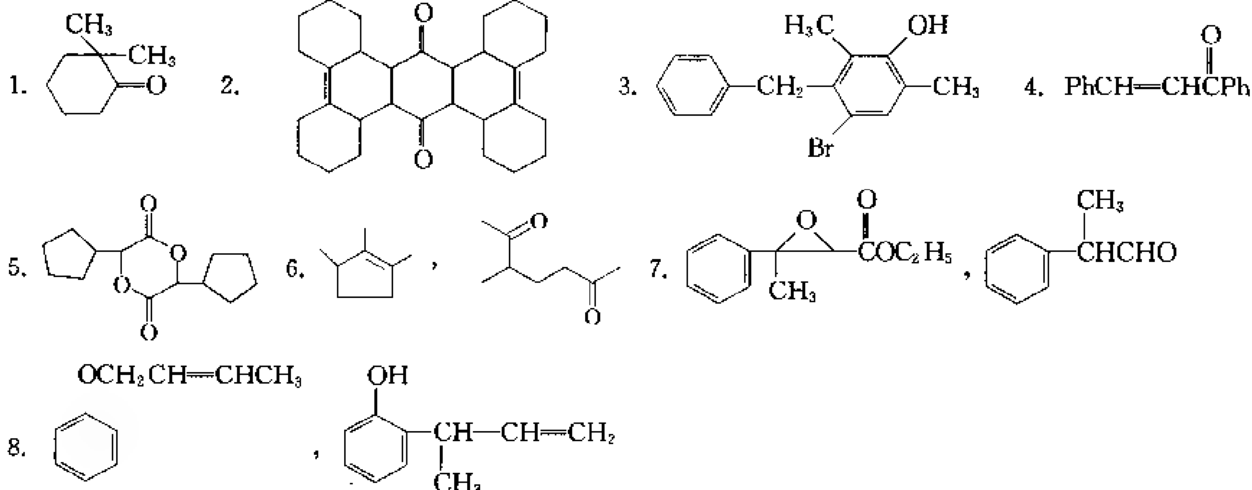
4. (S)-2-羟基-4-甲基戊酸　5.



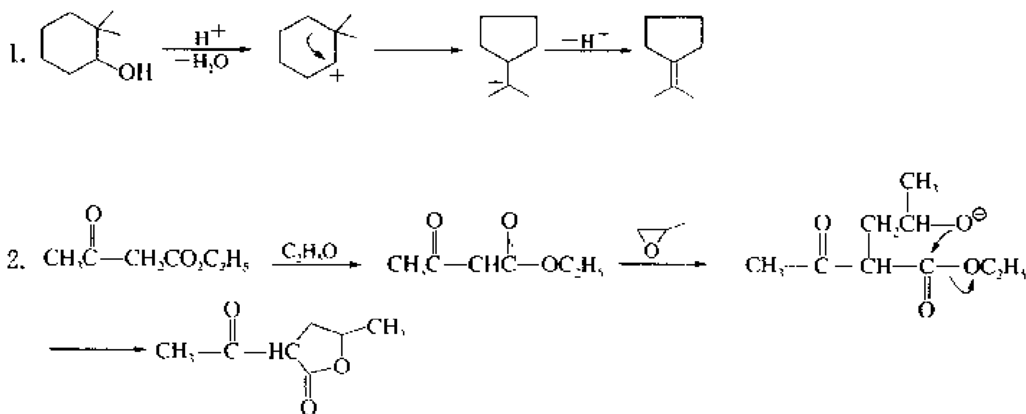
二、选择和填空题

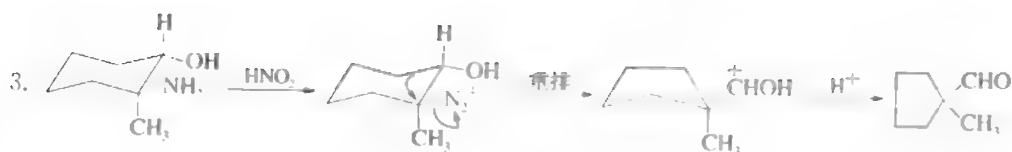
1. A　2. A　3. A　4. B　5. A>C>D>B　6. B　7. A>D>B>C

三、



四、





五、合成题

1. 苯 $\xrightarrow[400\sim500℃]{O_2,\ V_2O_5}$ 马来酸酐 $\xrightarrow{H_3^+O}$ 顺丁烯二酸（H, COOH / H, COOH） $\xrightarrow{Br_2}$ COOH, H—Br, Br—H, COOH + COOH, Br—H, H—Br, COOH

2. $CH_2{=}CH_2 \Rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH \xrightarrow{EtOH,\ H^+} CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3 \xrightarrow{OH^-}$

$CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underset{CH_2CH_3}{\underset{|}{C}}HCOOEt \xrightarrow[ClCH_2COOEt]{EtONa} CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{CH_2COOEt}{\underset{CH_2CH_2CH_3}{C}}COOEt \xrightarrow[(2)\ H_3^+O,\ \triangle]{(1)\ OH^-}$

$CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underset{CH_2CH_2CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2COOH$

3. 溴苯 → PhMgBr $\xrightarrow{环氧乙烷}$ $PhCH_2CH_2OH \xrightarrow{PBr_3} PhCH_2CH_2Br \longrightarrow PhCH_2CH_2MgBr$

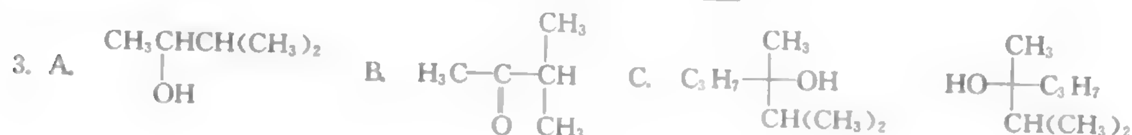
苯 $\xrightarrow[AlCl_3]{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl}$ $Ph\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 \xrightarrow{PhCH_2CH_2MgBr}$ $PhCH_2CH_2C(OH)(CH_3)Ph$

4. 异戊二烯 + 烯丙基溴 ⟶ 4-甲基环己-3-烯基甲基溴 $\xrightarrow{Mg,\ 干醚}$ 格氏试剂（MgBr） $\xrightarrow{环氧乙烷}$ 醇（OH）

$\xrightarrow{PBr_3}$ 溴代物（Br） $\xrightarrow{H_3CCOCH_2CO_2C_2H_5}$ 酮（O） $\xrightarrow{CH_3MgI}$ 叔醇（OH）

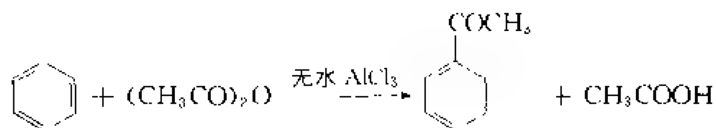
六、推断结构题





七、实验题

(1) 反应式：



(2) 接干燥管的目的是防止水蒸气进入反应体系，此反应要求在无水的条件下进行。
接气体吸收装置是为了吸收反应中产生的氯化氢气体。

(3) 因为苯既是反应物，又是反应溶剂，所以要大大过量。

(4) 由于芳香酮与三氯化铝可形成配合物，芳烃与酸酐反应产生的有机酸会与三氯化铝反应。

(5) 傅克酰基化反应是一个放热反应，所以通常是将酰基化试剂配成溶液后慢慢滴加到盛有芳香族化合物溶液的反应瓶中，并需密切注意反应温度的变化。

附录 2

华东理工大学

2005 年硕士研究生入学考试试题及参考答案

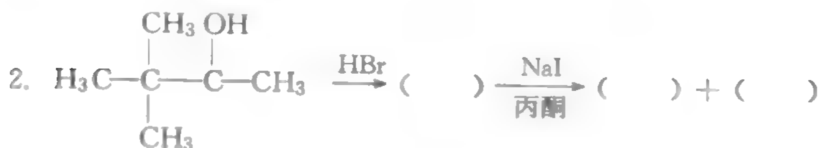
综合化学试题(有机化学部分)

一、写出下列英文缩写所代表的含义(或化合物的名称)

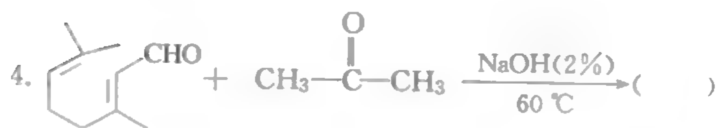
1. DMSO　　2. DMF　　3. EI　　4. IUPAC
5. m/e　　6. S_N2　　7. NBS　　8. [α]

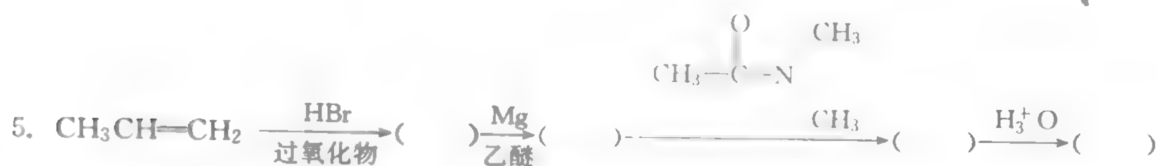
二、完成下列各反应

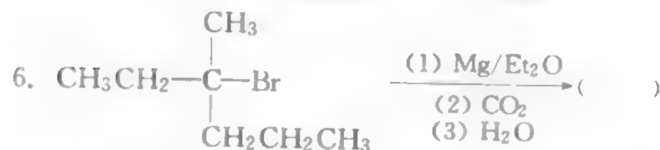










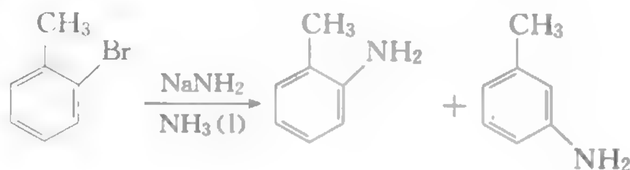


三、反应机理部分

1. 写出 Hofmann 降解反应的反应机理。



2. 请解释下列反应现象：

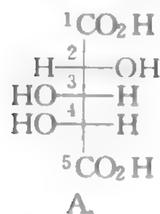


四、填空题

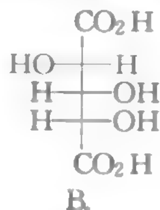
1. RHC≡CHR′的加氢和还原产物：在 Lindlar 催化剂下氢化，主要得到(　　)烯烃，相反在钠的液氨溶液下还原，主要得到(　　)烯烃。
2. 共轭二烯烃与 1 mol Br_2 进行亲电加成反应，有(　　)加成产物或(　　)加成产物产生。
3. Wolff-Kishner－黄鸣龙反应的试剂是(　　)。
4. 土伦试剂是(　　)。

五、回答下列问题

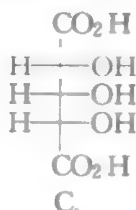
1. 如何用^{1}H NMR 来区分 $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}—OCH_3$ 和 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}—OCH_2CH_3$?
2. 三羟基戊二酸有 4 种异构体，它们的投影式分别为



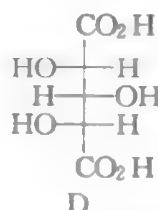
A.



B.



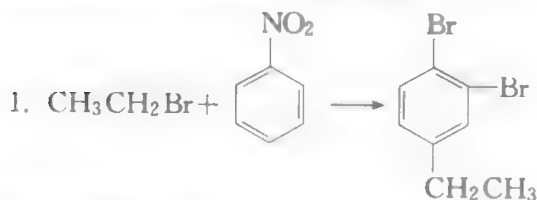
C.



D.

请用 *R/S* 命名法来命名上述 4 种化合物，并说出哪几个化合物是手性分子，哪些是非手性分子，哪些是对映异构体?

六、合成题(无机试剂任用)





七、推测结构

某烃 A，分子式为 C_6H_{10} 催化加氢得 B(C_6H_{12})，A 经臭氧化分解得到 C($C_6H_{10}O_2$)。C 与 Ag_2O 作用得到 D($C_6H_{10}O_3$)，D 与次碘酸钠反应生成碘仿和 E($C_5H_8O_4$)。D 与 Zn/Hg 反应得到正己酸。

试推测 A、B、C、D、E 的结构。

有机化学(含实验)试题

1. 名词解释(六个问题中任选四题)。
   (1) 极性分子和极性溶剂；
   (2) π-π 共轭和 p-π 共轭；
   (3) 键角张力；
   (4) Lewis 酸和 Bronsted 酸；
   (5) 构型异构和构象异构；
   (6) 对映异构体和非对映异构体
2. 解释下列现象。
   (1) 为什么烯丙基正离子比较容易生成?
   (2) 比较吡啶和吡咯产生芳香性的原因。
   (3) 排出正戊烷、正戊醇、戊酸沸点高低的次序。
3. 给出下列各个化合物的结构。
   2*S*,3*S*-二氯丁二酸(1)，　α-乙基吡啶(2)
   四氢呋喃(3)，　HAc(4)，　^{i}PrOH(5)
4. 下列两组化合物中哪个有手性？每一组中的化合物之间被称为什么关系？

$BrCH_2-CH(OH)-CH_2OH$ / $HOCH_2-CH(Br)-CH_2OH$ 　　Br, H / Br, H

1a　　1b　　2a　　2b

5. 下列各个分子(离子)中哪几个有芳香性？

N, H

1　2　3　4　5　6　7

6. 给出：(1) 化合物1 的命名；(2) 1 的两种椅式构象，并指出何种稳定，为什么？(3) 用强碱处理1 经 *E*2 反应后得到的产物结构。

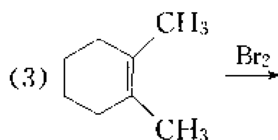
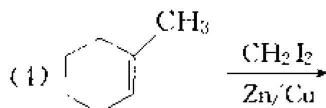
Br, CH_3

1

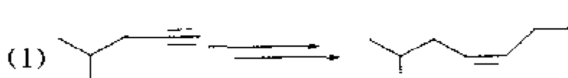
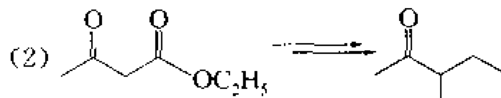
7. 完成下列反应(如有立体专一性，需加以标注)。

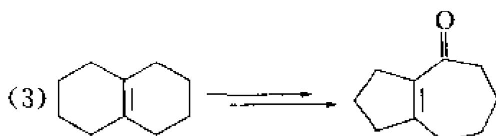
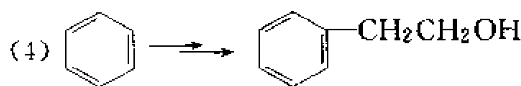
(1) CH_3 　$\xrightarrow[\text{(2) } H_2O_2/OH^-]{\text{(1) } BH_3}$

(2) CH_3, OH 　$\xrightarrow[\text{L-(+)-或 D-(-)-酒石酸二乙酯}]{Bu^tOOH/Ti(OPr^i)_4}$

(3)  (4) 

8. 以所给出的起始物为原料(其他化学试剂不限)完成下列合成。

(1)  (2) 

(3)  (4) 

9. (1) 根据[1]H NMR数据给出化合物A的结构;分子式 C_9H_{12},δ: 7.25(5H,m),2.90(1H,7重峰,J=7Hz),1.22(6H,d,J=7Hz),对谱学数据给以说明。

(2) 给出 $NCCH_2CO_2C_2H_5$ 的IR、MS的特征峰和[1]H NMR、[13]C NMR的特征峰值及其峰形。

10. 给出氯代苯分子的共振结构式。

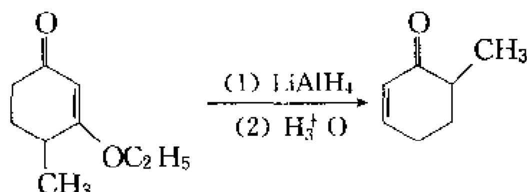
11. 回答下列问题。

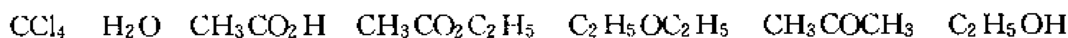
(1) 排列下列常见溶剂的极性大小次序:

CCl_4 H_2O CH_3CO_2H $CH_3CO_2C_2H_5$ $C_2H_5OC_2H_5$ CH_3COCH_3 C_2H_5OH

(2) 怎样用薄板层析(TLC)来判断反应过程?

12. 给出下列反应的机理过程。



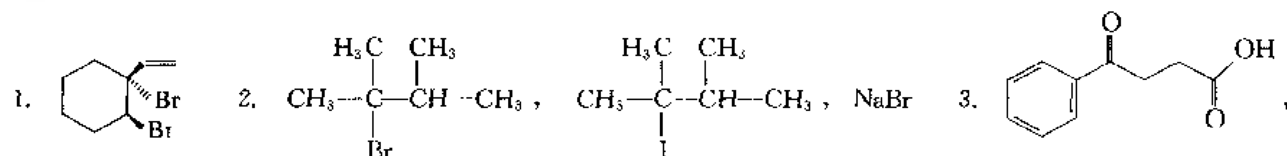


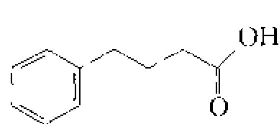
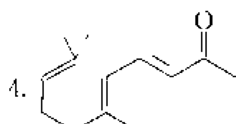
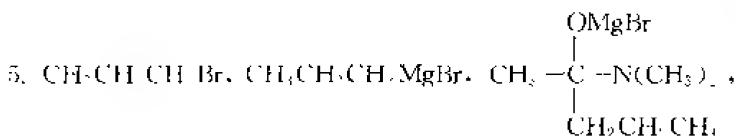
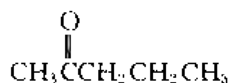
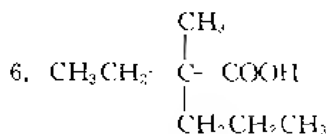
综合化学试题参考答案(有机化学部分)

一、

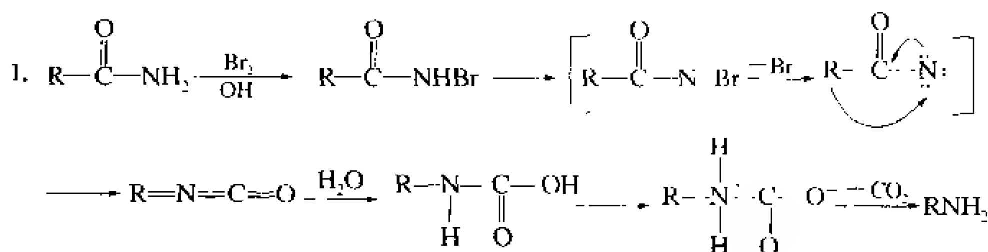
1. 二甲亚砜 2. N,N-二甲基甲酰胺 3. 电子轰击电离法 4. 国际纯粹与应用化学联合会 5. 质荷比 6. 双分子亲核取代反应 7. N-溴代丁二酰亚胺 8. 比旋光度

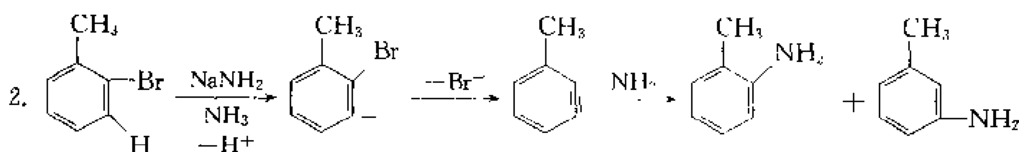
二、



三、





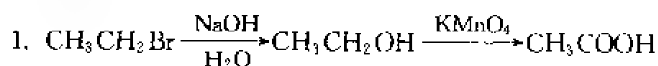
四、

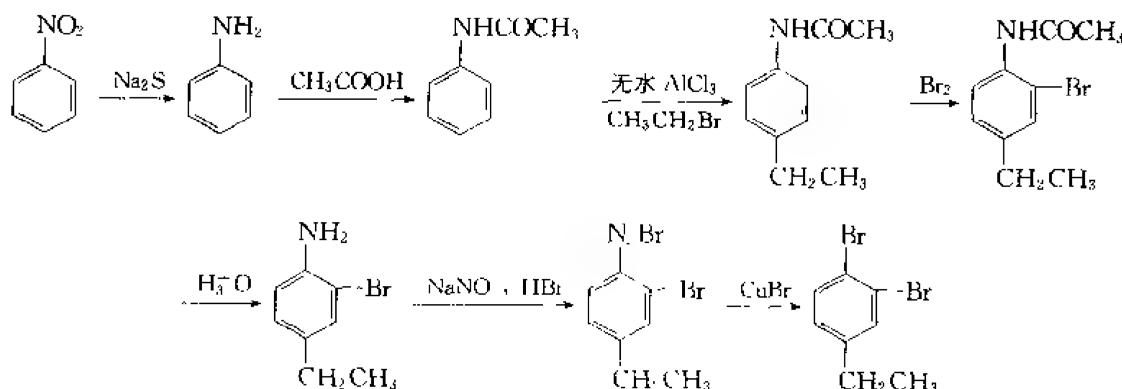
1. 顺式，反式　2. 1,2加成，1,4加成　3. NaOH，NH_2NH_2，二缩乙二醇　4. $AgNO_3$ 的氨溶液

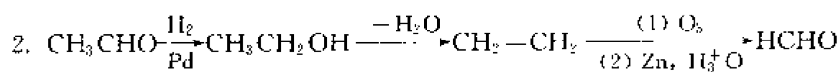
五、

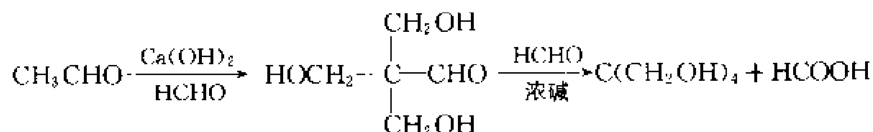
1. 前者 CH_2 四重峰在高场（δ 为 2.0 左右），CH_3 的单峰在低场（δ 为 4.0 左右）；而后者 CH_2 四重峰在低场（δ 为 4.0 左右），CH_3 单峰在高场（δ 为 2.0 左右）。
2. A：(2*R*,4*R*)-三羟基戊二酸，B：(2*S*,4*S*)-三羟基戊二酸，C：(2*R*,4*S*)-三羟基戊二酸，D：(2*S*,4*R*)-三羟基戊二酸。A、B是手性分子，一对对映体；C、D是非手性分子。

六、

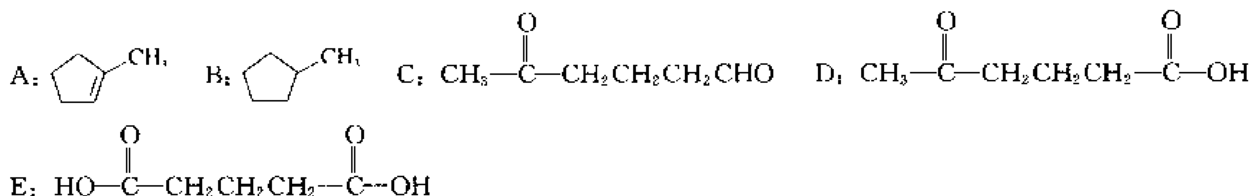




2. 



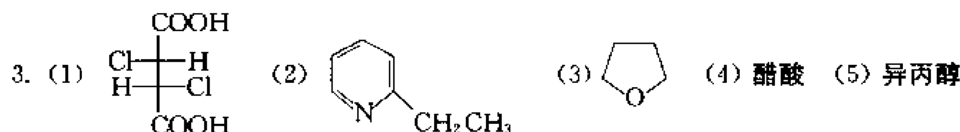
七、



有机化学(含实验)试题参考答案

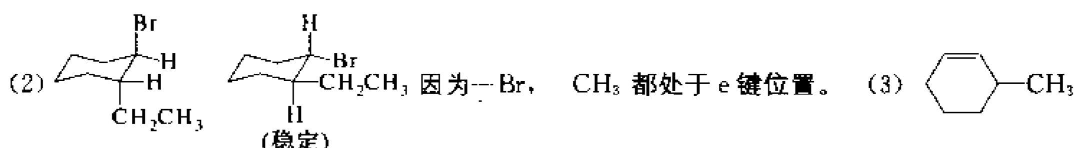
1. (1) 极性分子：有偶极矩的分子
   极性溶剂：介电常数大于 15 的溶剂
   (2) π-π 共轭：π 键与 π 键的共轭
   p-π 共轭：p 电子与 π 键的共轭
   (3) 键角张力：小环中由于环键角被压缩而造成的张力
   (4) Lewis 酸：能接受电子对的物质
   Bronsted 酸：能放出质子的物质
   (5) 构型异构：有一定构造的分子中原子在空间的不同排列状况，不同构型之间的转化要经过断键和再成键的过程，分为顺反异构和光学异构。
   构象异构：在不断开键的情况下仅仅通过单键的旋转或环的翻转而造成的原子在空间的不同排列方式。
   (6) 对映异构体：构造完全相同的两分子相互成镜像关系，互相对映却不能互相叠和，互为对映异构体。
   非对映异构体：不是镜像对称的立体异构体。

2. (1)  共振结构式 ③ 因正电荷分散而稳定。
   (2) 参见 6.1.3
   (3) 戊酸>正戊醇>正戊烷

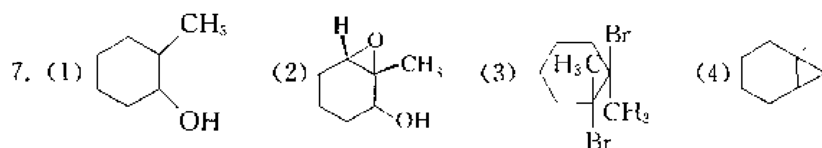
3.  (4) 醋酸 (5) 异丙醇

4. 有手性：1a、2a、2b；1 为同分异构，2 为对映异构。

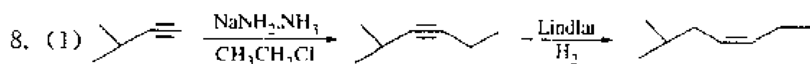
5. 1,4,6

6. (1) (1*R*,2*R*)-1-溴-2-甲基环己环
   

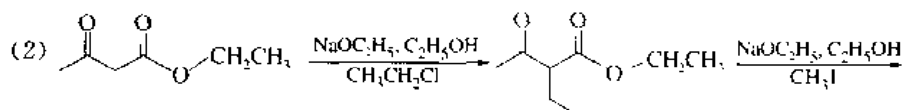
7. (1) (2) (3) (4)

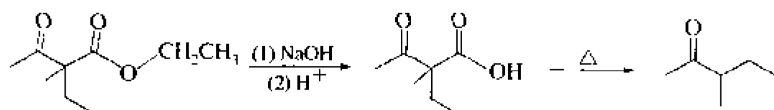


8. (1)

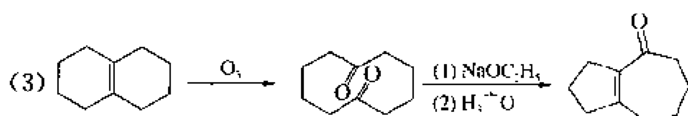


(2)

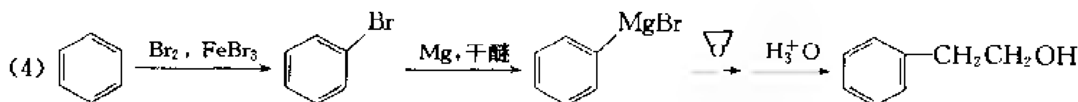




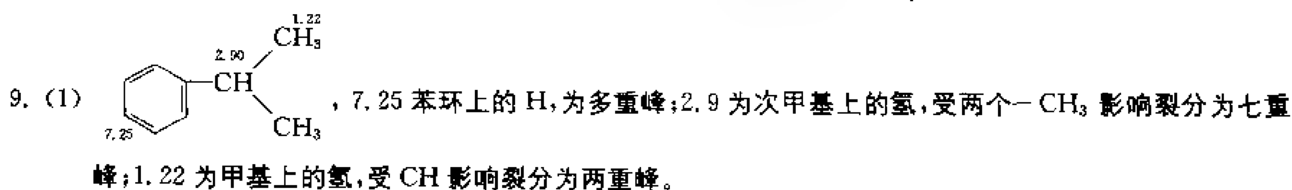
(3)



(4)



9. (1)



，7.25 苯环上的 H，为多重峰；2.9 为次甲基上的氢，受两个$-CH_3$影响裂分为七重峰；1.22 为甲基上的氢，受 CH 影响裂分为两重峰。

(2) IR：NC—的吸收为 2 210 cm^{-1}附近，—COO—的吸收为 1 735 cm^{-1}、1 230 cm^{-1}、1 050 cm^{-1}。

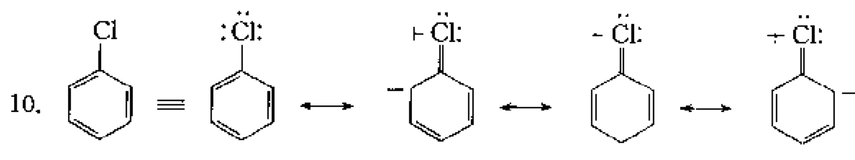
MS：113，73，68，40；

^{1}H NMR：δ1.3，3H，t；δ4.0，2H，q；δ3.0，2H，s

^{13}C NMR：δ15～20($-CH_3$)，δ60～70($-CH_2CH_3$)，δ30～50($NC\underline{C}H_2$)，

δ80～130($N\underline{C}-$)，δ160～180($-\underline{C}O-$)

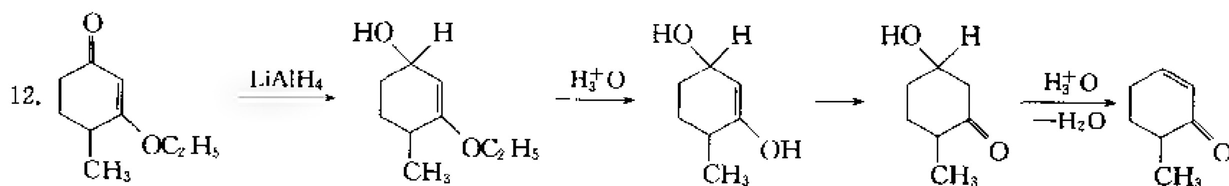
10.



11. (1) 由大到小：$CH_3CO_2H > H_2O > C_2H_5OH > CH_3CO_2C_2H_5 > CH_3COCH_3 > C_2H_5OC_2H_5 > CCl_4$

(2) 用反应液和原料对照点板，用紫外、碘或其他方法显色，若反应液中与原料 R_f 值相同的点(即原料点)消失，则反应完全。

12.



附录 3

华东理工大学

2006 年硕士研究生入学考试试题及参考答案

综合化学(有机化学部分)

一、写出下列英文缩写所代表的含义(或化合物的名称)(任意选 5 题,5 分)

1. Nu
2. *t* - Bu
3. THF
4. Boc
5. ESP
6. *e. e.*
7. TMS
8. UV

二、完成下列各反应(12 分)

1. (　　) + (　　) $\xrightarrow{AlCl_3}$ $C_6H_5COC_6H_4NO_2$(间硝基二苯甲酮) $\xrightarrow[\triangle]{HNO_3,\ H_2SO_4}$ (　　)

2. 萘 $\xrightarrow[165℃]{H_2SO_4}$ (　　) $\xrightarrow[(2)\ NaOH,\ \triangle,\ (3)\ H^+]{(1)\ Na_2SO_3}$ (　　) $\xrightarrow[\triangle]{混酸}$ (　　)

3. $C_6H_5CH_2CH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2}$ (　　) $\xrightarrow{NH_3}$ (　　) $\xrightarrow{NaOBr,\ OH^-}$ (　　)

4. $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[\triangle]{H_2SO_4}$ (　　) $\xrightarrow{NBS}$ (　　) $\xrightarrow{Ph_2CuLi}$ (　　)

三、指出下列化合物进行亲核反应的活性顺序,并简要说明原因(8 分)

1. $R_2C{=}O$, $(C_6H_5)_2CO$, C_6H_5COR 和 $C_6H_5CH_2COR$
2. $R_2C{=}O$, HCHO 和 RCHO

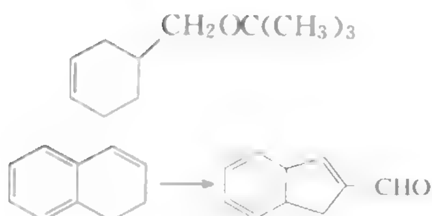
四、回答下列问题(8 分)

1. 用化学方法区别下列化合物:苯甲醛、苯乙酮和正庚醛。
2. 怎样从 ArOH、$ArCH_2OH$、ArCOOH 的混合物中分离各个组分?画出分离过程的流程图。

五、由指定原料合成下列化合物(8 分)

1. 从四个碳原子以下的有机原料合成化合物

2.

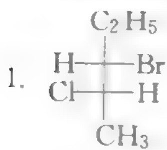


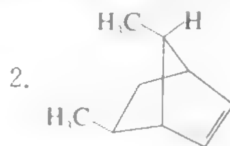
六、推测结构(9分)

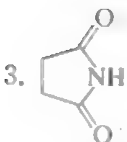
某烃C_3H_6(A)在低温时与氯作用生成$C_3H_6Cl_2$(B),在高温时则生成C_3H_5Cl(C)。使(C)与乙基碘化镁反应得C_5H_{10}(D),后者与NBS作用生成C_5H_9Br(E)。使(E)与氢氧化钾的乙醇溶液共热,主要生成C_5H_8(F),后者又可与顺丁烯二酸酐反应得(G)。写出(A)至(G)的结构及各步的反应式。

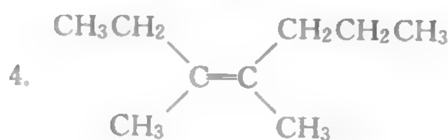
有机化学(含实验)

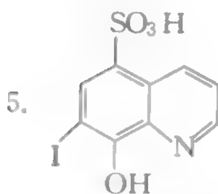
一、命名或写出下列化合物结构式(如有立体化学,请注明)(20分)

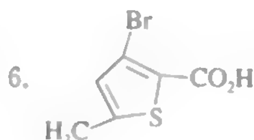
1. 

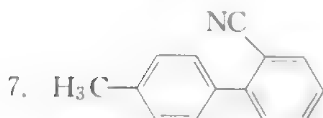
2. 

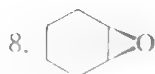
3. 

4. 

5. 

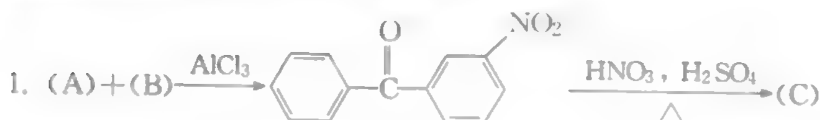
6. 

7. 

8. 

9. 反-1-甲基-3-叔丁基环己烷最稳定的构象
10. γ-丁内酯
11. 季戊四醇
12. *N*-甲基氯甲酰胺
13. 一缩二乙二醇单甲醚
14. 甘氨酸
15. (3S)-乙酰氧基环戊酮

二、完成下列各反应(20分)

1. 

2. $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH \xrightarrow[ZnCl_2]{HCl} (D) \xrightarrow{NaCN} (E) \xrightarrow[\triangle]{H_3O^+} (F) \xrightarrow[\triangle]{NH_3} (G) \xrightarrow{Br_2,\ NaOH} (H) \xrightarrow{3CH_3Cl} (I)$

3. 萘 $\xrightarrow[165℃]{H_2SO_4} (J) \xrightarrow[(2)\ NaOH,\ \triangle (3)\ H^+]{(1)\ Na_2SO_3} (K) \xrightarrow[\triangle]{混酸} (L)$

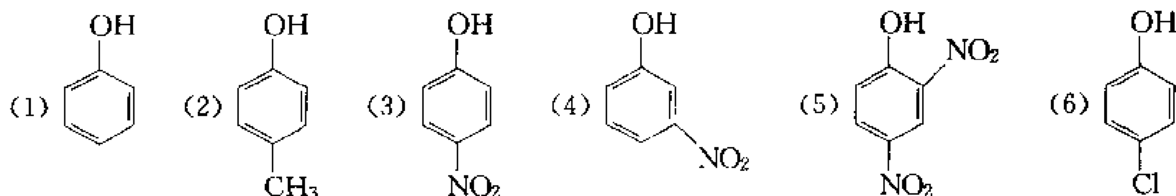
4. 环戊酮 $\xrightarrow{BrZnCH_2CO_2C_2H_5} (M) \xrightarrow{H_3O^+} (N) \xrightarrow{OH^-} \xrightarrow[\triangle]{H^+} (O)$

5. $CH_3COCH_2CH_2CH(OH)CH_3 \xrightarrow{Br_2/NaOH} (P)+(Q)$

6. 环己烯 $\xrightarrow{NBS} (R) \xrightarrow[NaOEt]{CH_2(CO_2Et)_2} (S) \xrightarrow{OH^-} \xrightarrow{H^+} (T)$

二、选择题(30 分)

1. 以下化合物的酸性大小次序为(　　)。

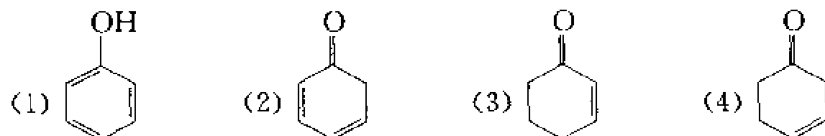


A. (4)>(3)>(5)>(6)>(1)>(2)　　B. (3)>(4)>(5)>(6)>(1)>(2)

C. (5)>(3)>(4)>(6)>(1)>(2)　　D. (5)>(3)>(4)>(1)>(2)>(6)

E. (2)>(1)>(6)>(4)>(3)>(5)

2. 下面化合物的稳定性顺序为(　　)。



A. (4)>(3)>(2)>(1)　　B. (2)>(3)>(4)>(1)

C. (3)>(2)>(1)>(4)　　D. (1)>(2)>(3)>(4)

3. 下列化合物中,pH 值最小的是________。

A. CH_3CH_2OH　　B. CH_3OCH_3

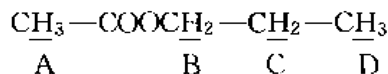
C. 　　D. H_2O

4. 丁二酸 $HOOCH_2CH_2COOH$ 的^1H NMR 谱图上,下列哪一种可能性最大(　　)。

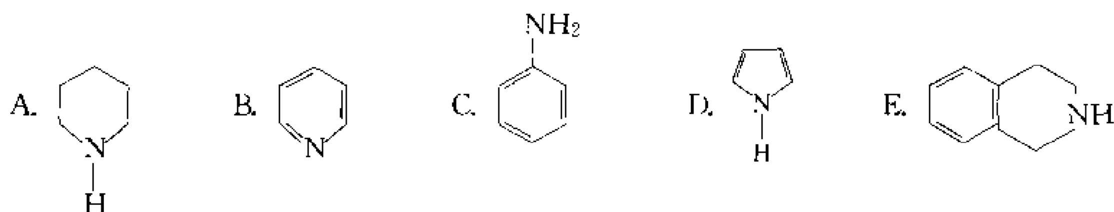
A. 两组单峰,面积 1∶2　　B. 一个单峰,一个三重峰,面积 1∶2

C. 两组三重峰,面积 1∶2　　D. 一个单峰,一个多重峰,面积 1∶2

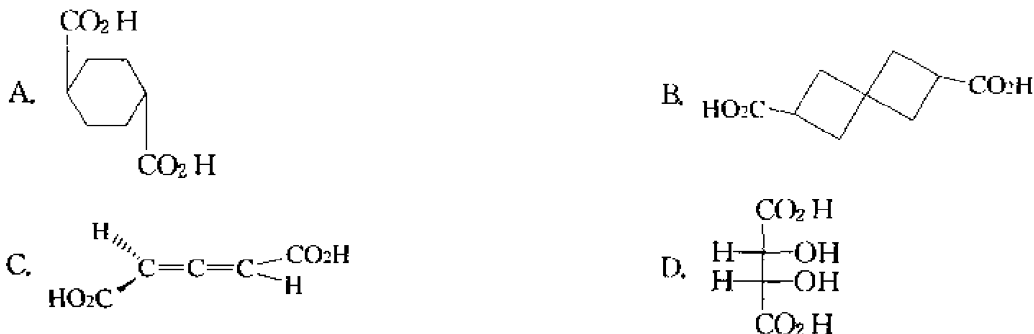
5. 下面化合物中所标出的质子其^1H NMR 化学位移在最低场为(　　)。



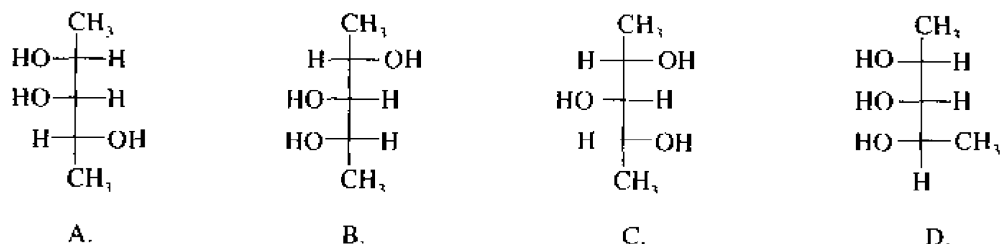
6. 下列化合物碱性最强的是化合物(　　)。



7. 下列化合物中，有旋光活性的为(　　)。



8. 化合物 A 的对映异构体是(　　)。



9. 下列化合物中沸点最高的化合物是(　　)。



A. $CH_3CH_2CH_2CHO$　　B. $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

C. $CH_3CH_2OCH_2CH_3$　　D. $CH_3CH_2CH_2CH_3$

10. 下列化合物与 $NaHSO_3$ 反应，活性最大的是(　　)。



A. CH_3CHO　　B. CH_3COCH_3

C. $CH_3COC_2H_5$　　D. $CH_3CO-C_6H_5$

11. 下列化合物碱性最大的化合物是(　　)。



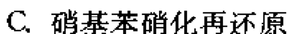
A. $(CH_3CH_2)_2NH$　　B. $CH_3CH_2NH_2$

C. $CH_3CONHCH_3$　　D. $(CH_3CH_2)_4N^+\ OH^-$

12. 制备对硝基苯胺用下列(　　)方法最合理。



A. 苯胺硝化　　B. 乙酰苯胺硝化再水解

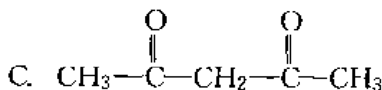


C. 硝基苯硝化再还原

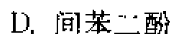
13. 下列化合物中(　　)与 $FeCl_3$ 溶液无显色反应。



A. PhOH　　B. $PhCH_2OH$

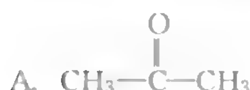
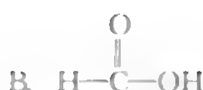


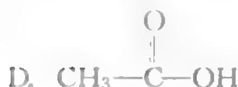
C. $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$



D. 间苯二酚

14. 下列化合物中(　　)与土伦试剂有银镜反应。

15. 下面两条合成路线(　　)是合理的。



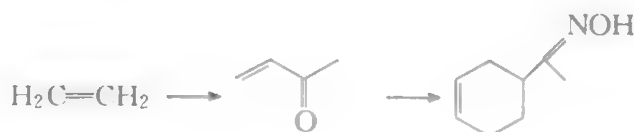


四、推断化合物的结构(20分)

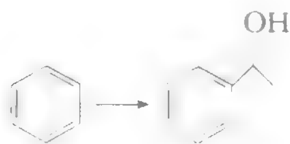
1. 化合物(A)分子式为C_4H_8,它能使溴溶液褪色,但不能使高锰酸钾溶液褪色。1 mol(A)与1 mol HBr作用生成(B),(B)也可以从(A)的同分异构体(C)与HBr作用得到。化合物(C)分子式也是C_4H_8,能使溴溶液褪色,也能使稀的酸性高锰酸钾溶液褪色。试推测化合物(A)、(B)和(C)所有可能的构造式,并写出各步反应式。
2. 化合物$C_6H_{12}O_2$在1 740 cm^{-1}、1 250 cm^{-1}、1 060 cm^{-1}有强的红外吸收峰。在2 950 cm^{-1}以上无红外吸收。核磁共振谱图上有两个单峰$\delta=3.4$(3H)、$\delta=1.0$(9H)。请写出该化合物的结构式。
3. 化合物A($C_5H_{12}O$)有旋光性。当它用碱性$KMnO_4$剧烈氧化时变成B($C_5H_{10}O$),B没有旋光性,B与正丙基溴化镁作用后水解生成C,C能拆分出两个对映体。试写出化合物A、B和C的结构式及相关反应式。
4. (A)的分子式为$C_{10}H_{12}O$,不溶于水和稀碱溶液,能使溴的CCl_4溶液褪色,可被酸性$KMnO_4$氧化为在对位有取代基的苯甲酸,能与浓的HI作用生成(B)和(C)。(B)可溶于NaOH溶液,可与$FeCl_3$溶液显色。(C)与NaCN反应再水解生成乙酸。试推断(A)、(B)和(C)所有可能的结构。

五、有机合成题(无机试剂任选)(5题选4题,总计20分)

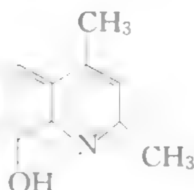
1. 由C_6H_6,≤C_2原料合成2-苯基-2-丁醇。
2. 完成转化:



3. 完成转化:



4. 由乙烯合成丁酮。
5. 由苯酚和不超过3碳的原料和必要试剂合成



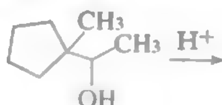
六、实验题(20 分)

写出由乙酸乙酯制备乙酰乙酸乙酯的反应式,并回答:

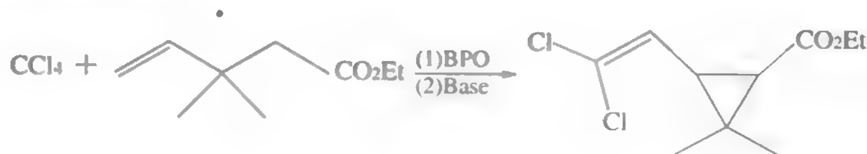
1. 反应的催化剂是什么?
2. 如何判断反应的终点?
3. 反应结束后为什么要加醋酸酸化? 加入过量醋酸有什么缺点?
4. 洗涤时加入饱和 NaCl 溶液的目的是什么?
5. 粗产物用什么干燥剂干燥?
6. 粗产物用什么方法提纯?
7. 产物可能有哪些杂质?
8. 如何鉴定产物的结构和纯度?
9. 请写出除此以外,两种以上合成乙酰乙酸乙酯的方法?
10. 你认为最具工业化优势的是哪种方法?

七、机理题

1. 请写出下面反应的主要产物及可能的副产物,并写出你认为合理的反应机理。



2. 写出下面反应的可能机理。

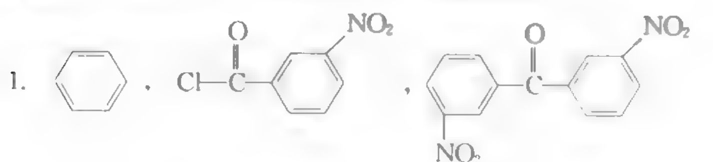


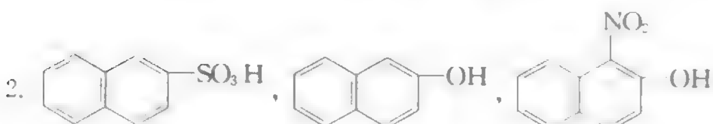
综合化学试题参考答案(有机化学部分)

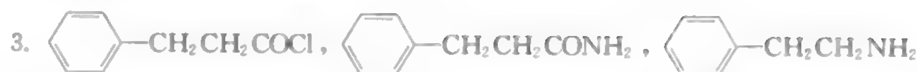
一、写出下列英文缩写所代表的含义(或化合物的名称)(任意选 5 题,5 分)

1. 亲核试剂 2. 叔丁基 3. 四氢呋喃 4. 叔丁氧羰基 5. 电喷雾电离法 6. 对映体过量 7. 四甲基硅烷 8. 紫外光谱

二、完成下列各反应(12 分)

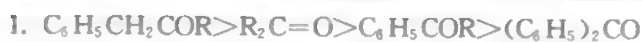
1. 

2. 


3. C_6H_5—CH_2CH_2COCl，C_6H_5—$CH_2CH_2CONH_2$，C_6H_5—$CH_2CH_2NH_2$


4. $CH_3CH=CHCH_3$，$CH_3CH=CHCH_2Br$，$CH_3CH=CHCH_2Ph$

三、指出下列化合物进行亲核反应的活性顺序，并简要说明原因(8 分)


1. $C_6H_5CH_2COR > R_2C=O > C_6H_5COR > (C_6H_5)_2CO$

Ar 直接和羰基相连时，因共轭效应使羰基碳的正电荷离域分散到芳环上，使羰基碳的正电性减少，不利于亲核进攻，而在 $C_6H_5CH_2COR$ 中的 Ar 只有拉电子诱导作用，故可加速反应。


2. $HCHO > RCHO > R_2C=O$

从反应物到过渡态，羰基碳原子由 sp^2 变为 sp^3，过渡态越拥挤，稳定性就越小，因而 R 多或体积大都会使过渡态的稳定性减小。另外斥电性基团 R 也不利于负电荷的分散，使过渡态的稳定性降低。

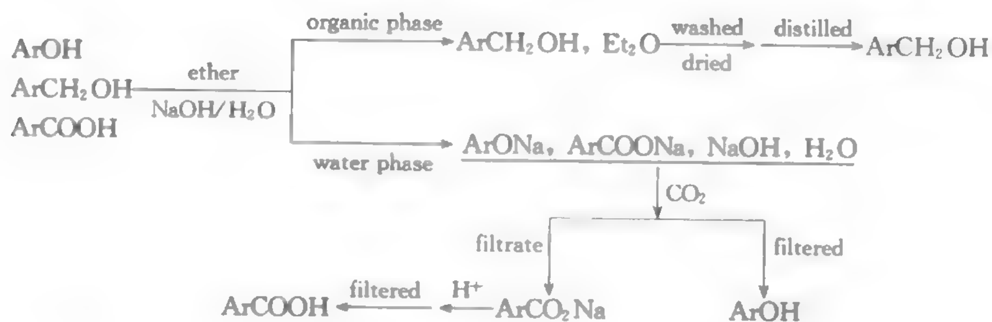
四、回答下列问题(8 分)

1. 用碘仿反应、土伦试剂和费林试剂区别。

苯乙酮可发生碘仿反应；正庚醛能与土伦试剂反应生成银镜，与费林试剂反应生成 Cu_2O 沉淀；苯甲醛能发生银镜反应，但苯甲醛氧化性较弱，不能与费林试剂反应。

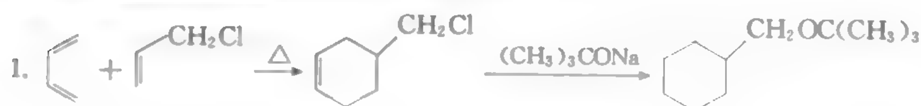
试　剂	苯 甲 醛	苯 乙 酮	正 庚 醛
碘仿反应	—	+	—
费林试剂	—	—	+
土伦试剂	+	—	+

2.

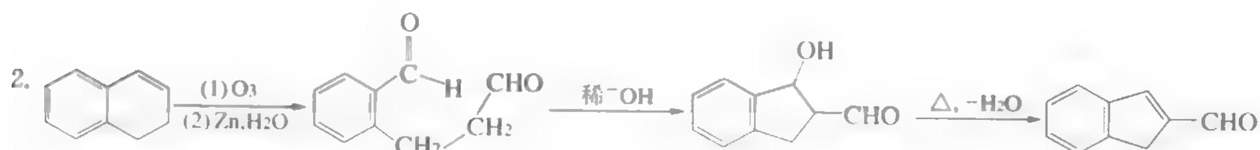


五、由指定原料合成下列化合物(8 分)

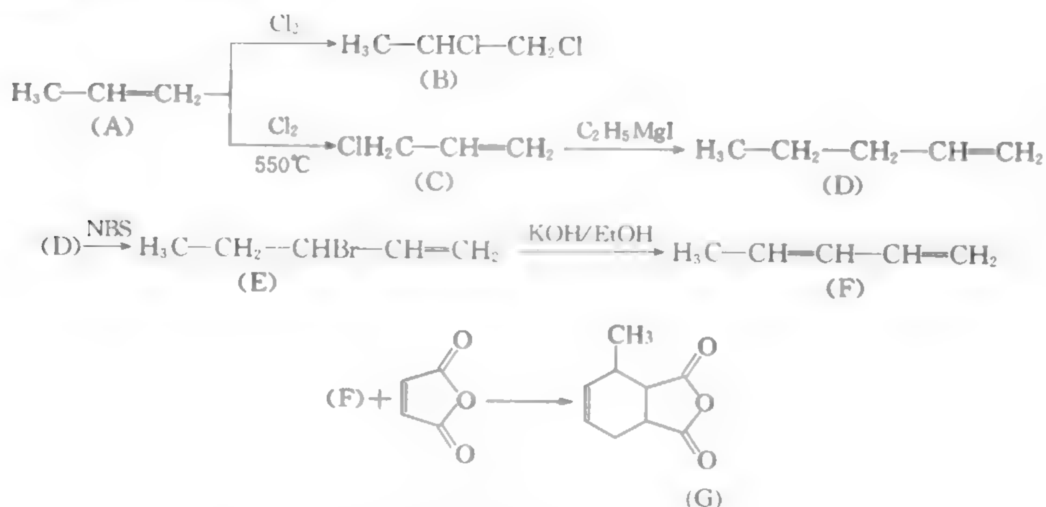
1.



2.



六、推测结构(9分)



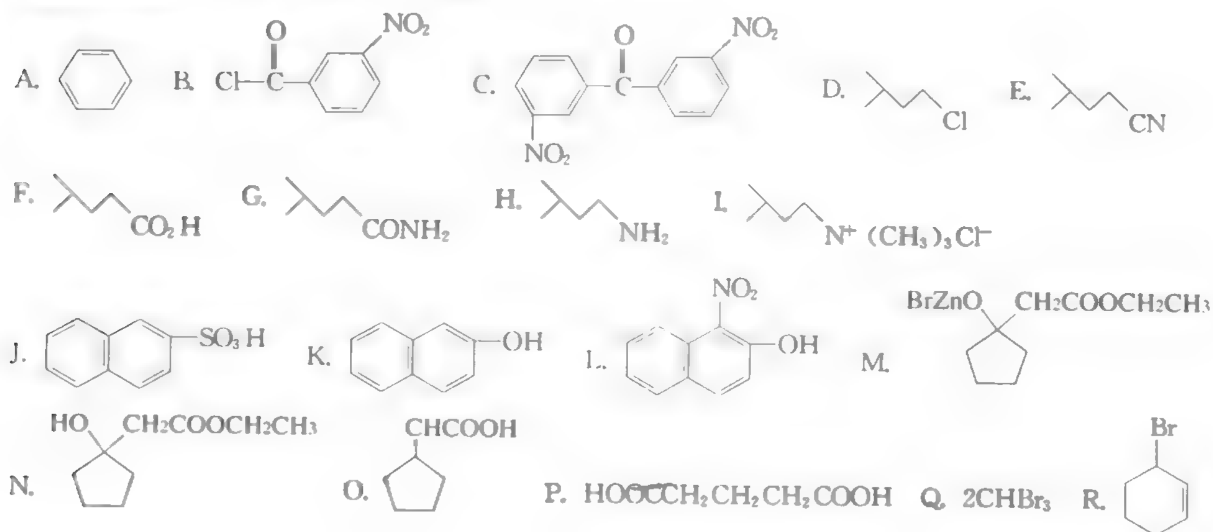
有机化学(含实验)参考答案

一、命名或写出下列化合物结构式(如有立体化学的每题加1分,请注明)(20分)

1. (2*S*,3*S*)-2-氯-3-溴戊烷 2. 5,7-二甲基双环[2.2.1]-2-庚烯 3. 丁二酰亚胺 4. 顺-3,4-二甲基-3-庚烯 5. 8-羟基-7-碘-5-喹啉磺酸 6. 3-溴-5-甲基-2-噻吩甲酸 7. 2-氯基-4′-甲基联苯 8. 顺式-1,2-环氯环己烷 9. (CH_3, $C(CH_3)_3$ 椅式环己烷) 10. (γ-丁内酯, O, O) 11. $HOCH_2—C(CH_2OH)_3$ 12. $Cl—C(=O)—NHCH_3$

13. $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ 14. $NH_2CH_2CO_2H$ 15. (O, OAc 环戊酮)

二、完成下列各反应(20分)

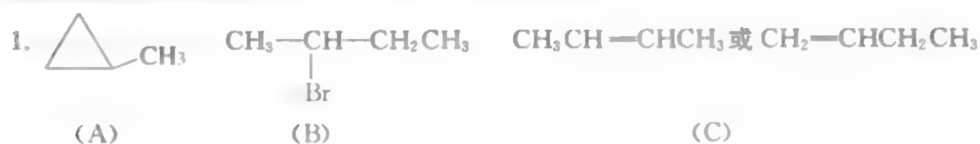


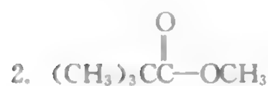


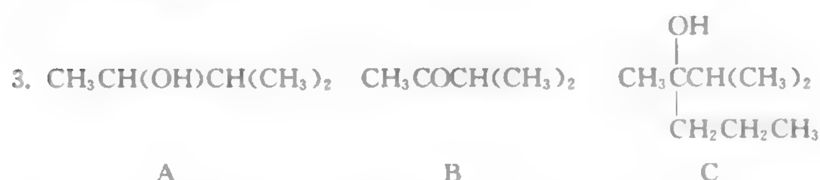
三、选择题(30 分)

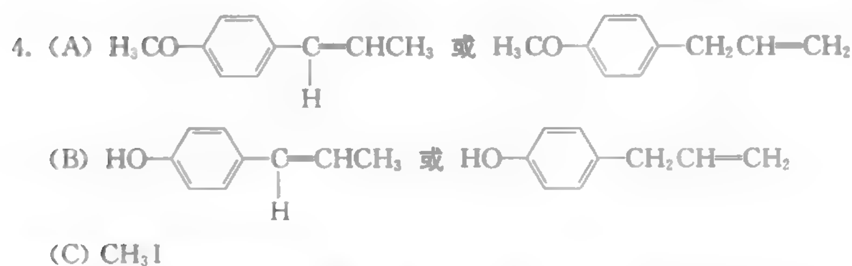
1. C 2. D 3. C 4. B 5. B 6. A 7. C 8. B 9. B 10. A 11. D 12. B 13. B 14. B 15. A

四、推断化合物的结构(20 分)



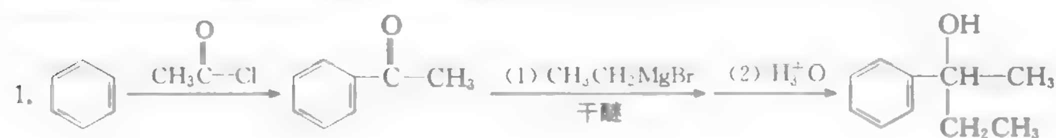




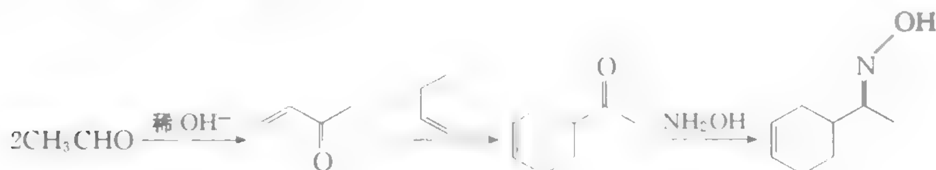


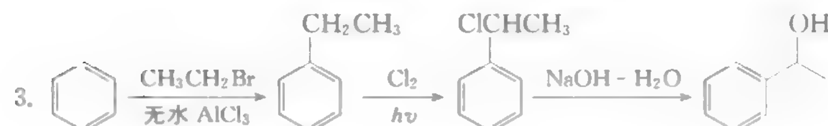
(C) CH_3I

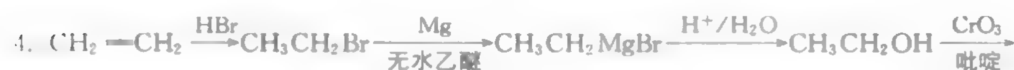
五、有机合成题(无机试剂任选)(5 题选 4 题,总计 20 分)

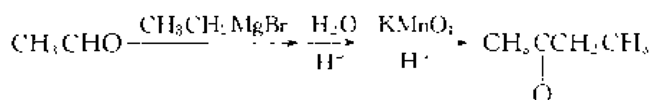




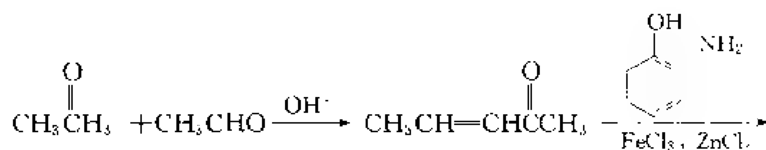


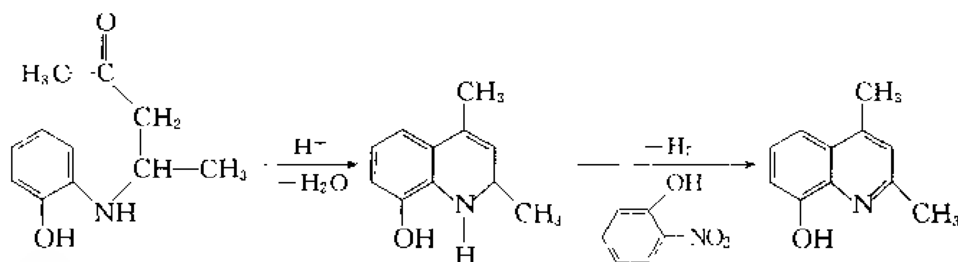




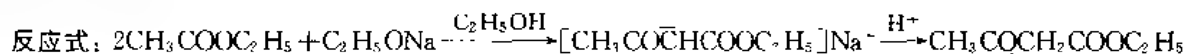




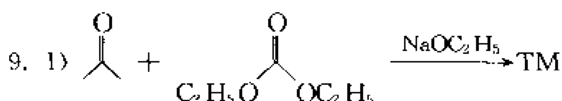




六、实验题(20分)



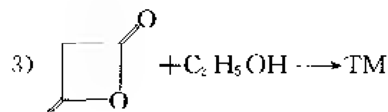
1. NaOEt。
2. 可用GC跟踪至产物的含量基本不变。
3. 因为反应是在碱性催化剂介质下进行反应，产物应是 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\bar{C}H\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5$，加入醋酸使盐生成 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5$，用的太多，可使产物按酸式分解。
4. 盐析作用。
5. 用无水 Na_2SO_4 干燥。
6. 用减压蒸馏方法提纯。
7. 结构可用波谱方法，如 ^1H NMR，^{13}C NMR，IR，MS，HRMS等，还有元素分析。纯度可用GC，HPLC方法分析。
8. 主要有原料乙醇，乙酸乙酯，及进一步缩合的产物。
9. 1)



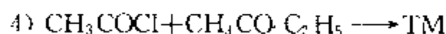
2)



3)



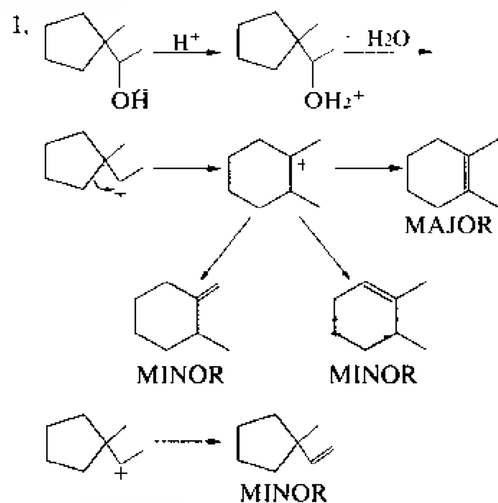
4)



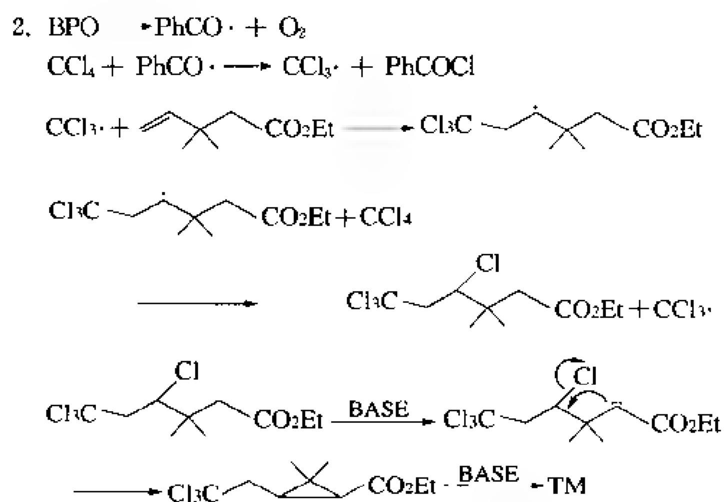
10. 第3种方法最有优势。

七、机理题(20 分)

1.


H⁺
OH
-H₂O
OH₂⁺
MAJOR
MINOR
MINOR
MINOR

2.


BPO → PhCO· + O₂
CCl₄ + PhCO· → CCl₃· + PhCOCl
CCl₃· +
CO₂Et
Cl₃C
CO₂Et
Cl₃C
CO₂Et + CCl₄
Cl
Cl₃C
CO₂Et + CCl₃·
Cl
Cl₃C
CO₂Et
BASE
Cl₃C
Cl
CO₂Et
Cl₃C
CO₂Et
BASE
TM

附录 4

华东理工大学

2007 年硕士研究生入学考试试题及参考答案

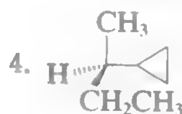
有机化学(含实验)

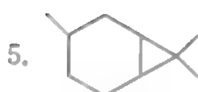
一、命名或写出结构式(20 分,每小题 2 分)

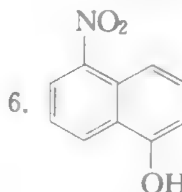
1. 苯乙醛肟

2. 反-1-甲基-4-氯环己烷

3. $CH_3CH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3OH^-$

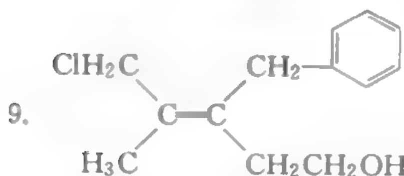
4. 

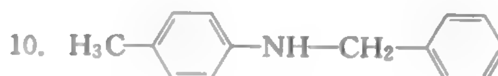
5. 

6. 

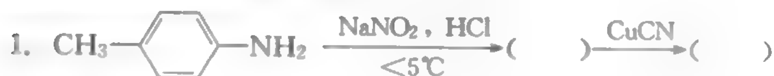
7. N-溴代丁二酰亚胺

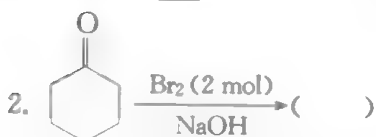
8. β-乙基-γ-丁内酯

9. 

10. 

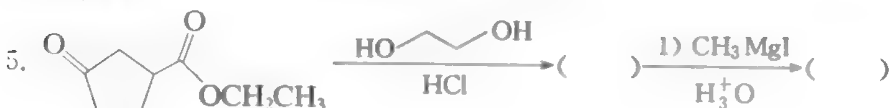
二、完成反应式(20 分,每空 1 分)

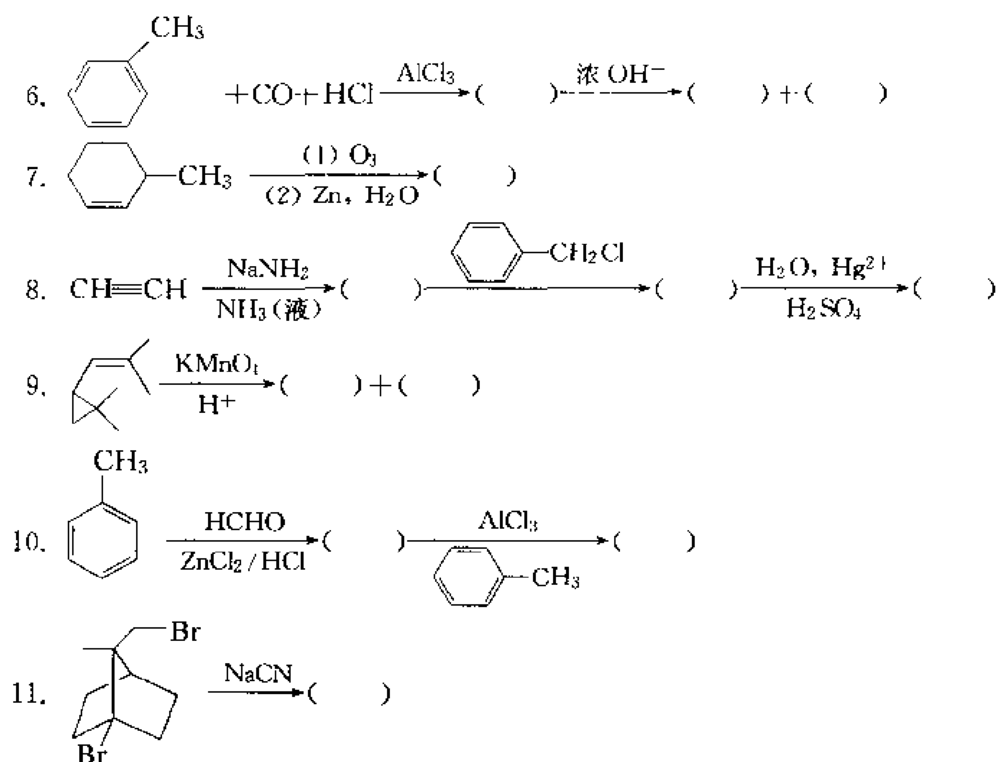
1. 

2. 

3. 

4. 

5. 

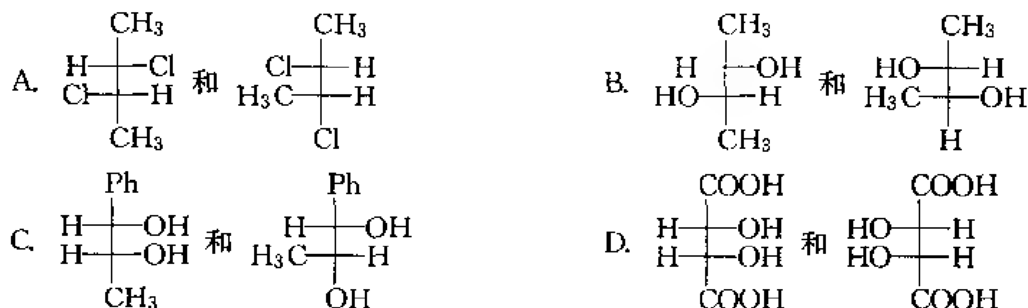


二、选择题(30 分，每题 2 分)

1. 下列化合物不具有芳香性的是（　　）。



2. 下列各对化合物是对映体的是（　　）。



3. 卤代烷与 NaOH 在水和乙醇混合物中反应，属于 S_N2 反应历程的特征是（　　）。

A. 重排反应　　B. 产物构型发生瓦尔登反转

C. 增加 NaOH 浓度对反应速度无影响　　D. 叔卤烷反应速度快于伯卤烷

4. 下列各化合物的沸点从高到低排列顺序正确的是（　　）。

(1) 正丙基氯　(2) 乙醚　(3) 正丁醇　(4) 仲丁醇　(5) 异丁醇

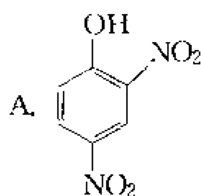
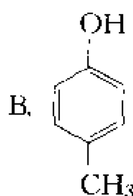
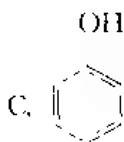
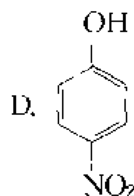
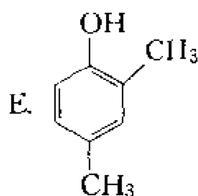
A. (1)＞(2)＞(3)＞(4)＞(5)　　B. (3)＞(4)＞(5)＞(1)＞(2)

C. (2)＞(3)＞(1)＞(4)＞(5)　　D. (2)＞(4)＞(5)＞(1)＞(3)

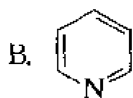
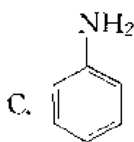
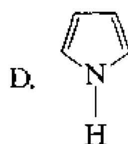
5. 不能与 $FeCl_3$ 溶液进行显色反应的是（　　）。

A. 苯酚　　B. 水杨酸　　C. 乙酰乙酸乙酯　　D. 乙酰水杨酸

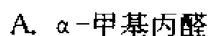
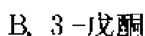
6. 下列化合物中酸性最强的是（　　）。

A. 
B. 
C. 
D. 
E. 

7. 下列化合物中碱性最弱的是（　　）。


A. CH_3NH_2
B. 
C. 
D. 

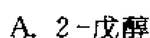
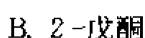
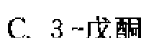
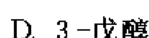
8. 下列化合物中能起碘仿反应的是（　　）。


A. α-甲基丙醛

B. 3-戊酮

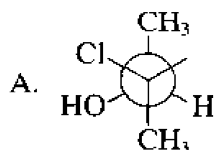
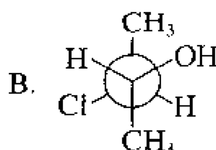
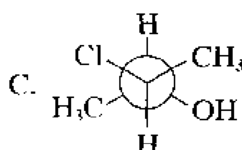
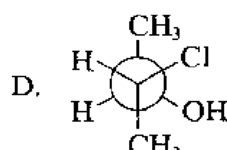
C. 乙醇

D. 苯甲醛

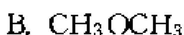
9. 某化合物的 IR 谱显示在 1 715 cm^{-1} 处有吸收峰，^1H NMR 谱显示有 2 个信号，其中 1 个为三重峰，1 个为四重峰。此化合物是（　　）。


A. 2-戊醇

B. 2-戊酮

C. 3-戊酮

D. 3-戊醇

10. 与化合物（Fischer 投影式：上 CH_3；H—|—OH；Cl—|—H；下 CH_3）的结构对应的 Newman 投影式是（　　）。

A. 
B. 
C. 
D. 

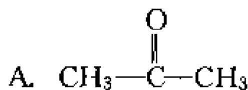
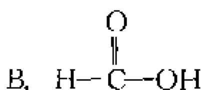
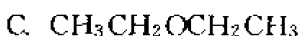
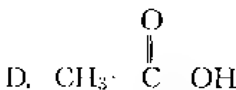
11. 下列化合物中，pH 值最小的是（　　）。


A. CH_3CH_2OH

B. CH_3OCH_3

C. 苯酚

D. H_2O

12. 下列化合物中（　　）与土伦试剂有银镜反应。


A. $CH_3-C(=O)-CH_3$

B. $H-C(=O)-OH$

C. $CH_3CH_2OCH_2CH_3$

D. $CH_3-C(=O)-OH$

13. 下列化合物无 p-π 共轭的是（　　）。

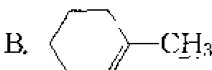

A. 苄氯

B. 氯苯

C. 苯甲酸

D. 苯酚

14. 下列化合物中划线 H 原子的酸性哪个最大？（　　）

A. 
B. 
C. 

15. 实验室用溴和苯反应制备溴苯，得到粗溴苯后，要用如下操作精制：1）蒸馏；2）水洗；3）用干燥剂干燥；4）10%NaOH溶液洗；5）水洗。正确的操作顺序是：(　　)。

A. 12345　　B. 24531　　C. 42315　　D. 24153

四、鉴别题(10分，每小题5分)

1. 化合物A和B都是白色粉末，二者的熔点相等，请用简便的方法确定A和B是同一个化合物或者是不同的化合物。
2. 用化学方法区别甲酸，乙酸，丙二酸和β-丁酮酸。

五、推测结构(15分)

1. 将溴代烷A制成格氏试剂，使它与异丁醛反应所得产物水解后得一对称化合物B。B与氢溴酸反应生成另一溴代烷C。将C制成格氏试剂，使其与丙酮反应，产物水解后得到化合物D。试写出化合物A、B、C、D的结构。(8分)
2. 分子式为C_9H_8O的化合物A和B互为同分异构体，A和B的IR谱在1 725 cm^{-1}附近有一强吸收峰，A和B经氧化都得到邻苯二甲酸。A和B的^1H NMR谱分别为：

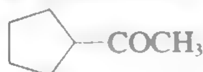
A：δ 7.3 (m, 4H)，3.4 (s, 4H)

B：δ 7.5 (m, 4H)，3.1 (t, 2H)，2.5 (t, 2H)

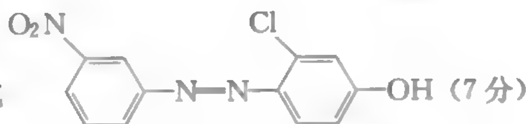
试推测A和B的结构，并写出推测过程。(7分)

六、合成题(无机试剂任选)(20分)

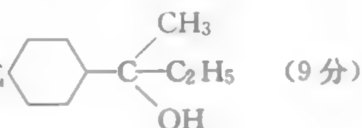
1. 用乙酰乙酸乙酯和适当的有机原料合成下列化合物。(4分)



2. 由苯合成


(7分)

3. 由乙烯和环己烷合成

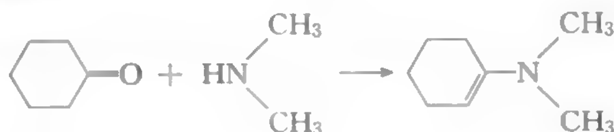

(9分)

七、机理题(15分)

1. 写出下面反应的历程(8分)。



2. 写出下面反应的机理(7分)。



八、实验题(20分)

1. 填空(8分，每空1分)

减压蒸馏前，应该将混合物中的(A)在常压下首先(B)除去，防止大量(C)进入吸收塔，甚至进入(D)中，降低(E)的效率。

减压蒸馏时，往往使用一毛细管插入蒸馏烧瓶底部，它能冒出(F)成为液体的(G)，同时又起到搅拌作用，防止液体(H)。

2. 在实验室中用直接酯化法合成乙酸异戊酯，为了提高平衡转化率，实验中采取什么措施？为什么？采用什么反应装置？并写出整个操作的要点。(12分)

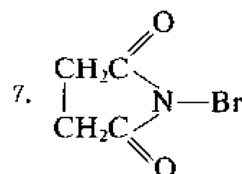
有关沸点数据如下表：

	沸点(℃)
乙酸	118
异戊醇	131.5
乙酸异戊酯	142
异戊醇-水(含50%)	95.2
乙酸异戊酯-水(含36%)	93.8
乙酸异戊酯-异戊醇-水(含异戊醇31%，水45%)	93.6

有机化学(含实验)试题参考答案

一、

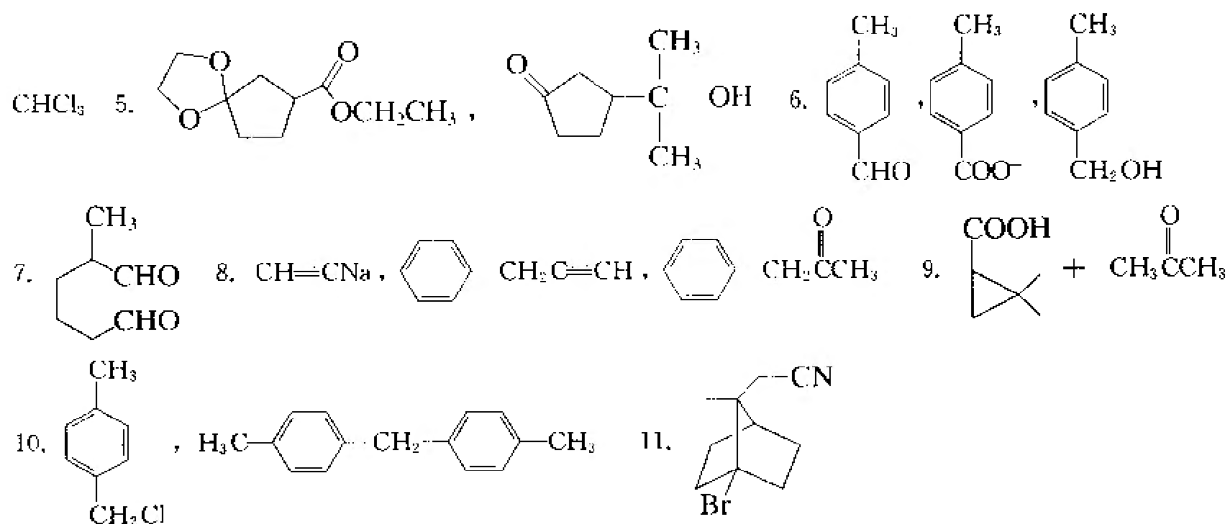
1. $C_6H_5-CH_2-CH=N-OH$ 2. Cl—(环己烷)—CH_3 3. 三甲基正丙基季铵碱 4. (R)-2-环丙基丁烷

5. 3，7，7-三甲基二环[4.1.0]庚烷 6. 5-硝基-1-萘酚 7. 

8. $C_2H_5-CH(CH_2-C(=O)-O-CH_2)$（环状内酯） 9. (E)-4-甲基-3-苄基-5-氯-3-戊烯-1-醇 10. N-苄基对甲基苯胺

二、

1. $CH_3-C_6H_4-N_2Cl$ $CH_3-C_6H_4-CN$ 2. 2,2-二溴环己酮 3. $CF_3CH(Cl)CH(OH)CH_3$ 4. $C_6H_5-COO^-$ +



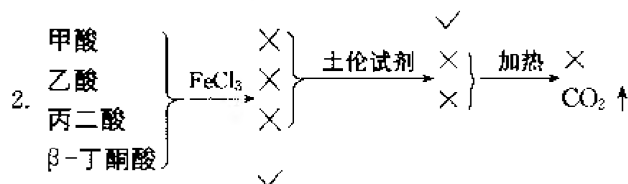
三、

1\. C 2. B 3. B 4. B 5. D 6. A 7. D 8. C 9. C 10. A 11. C 12. B 13. C 14. A 15. B

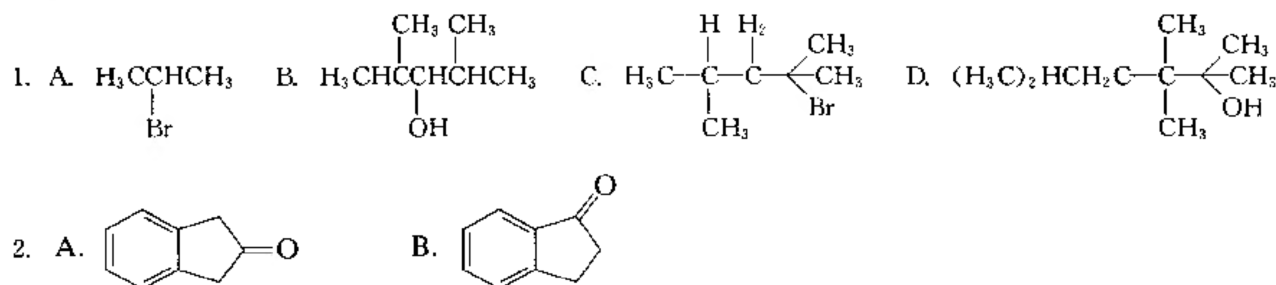
四、

1\. 取少量 A 和 B 的混合物，测定其熔点，如果该熔点下降，熔距范围大，则 A 和 B 是不同的化合物，如果熔点不变，则 A 和 B 是相同的化合物。

2\.



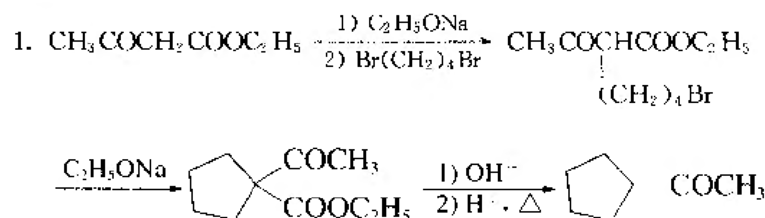
五、

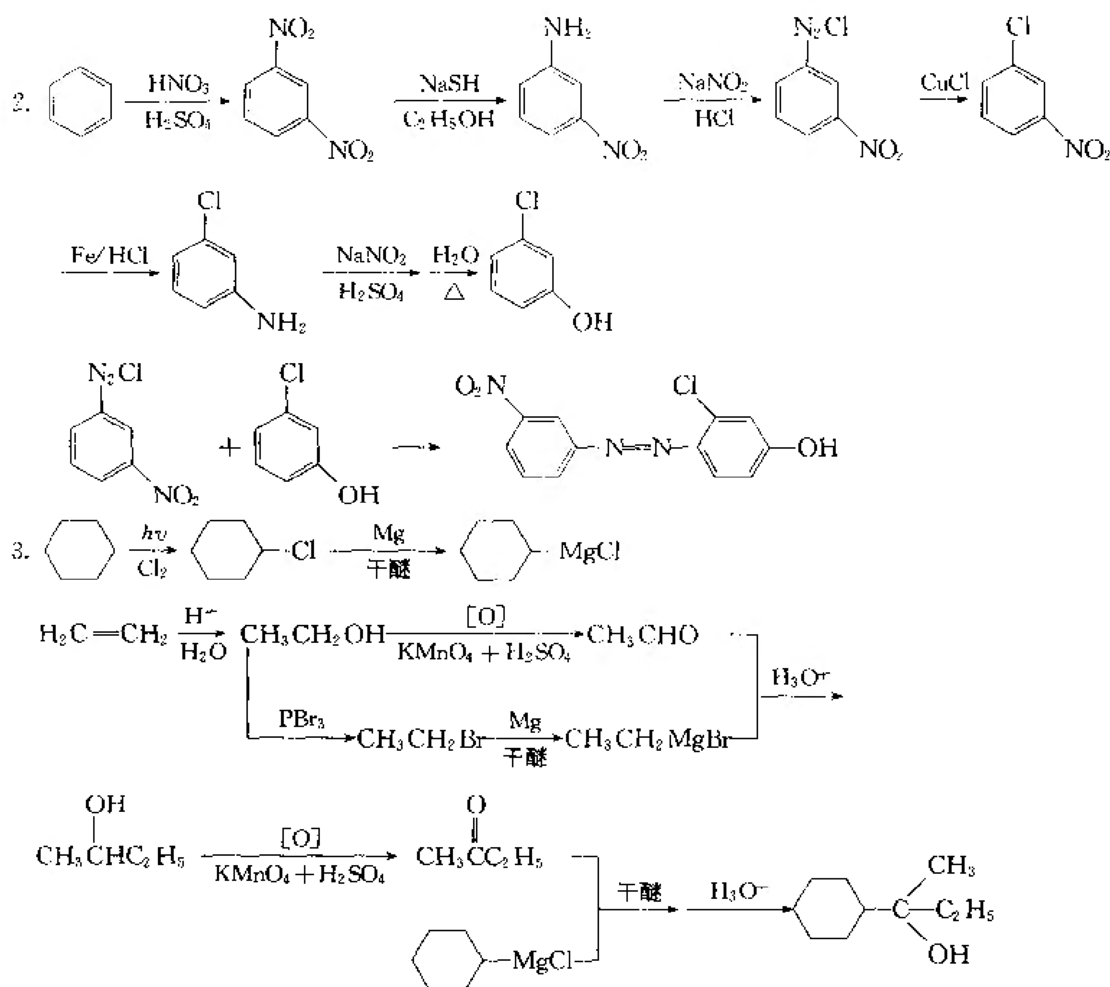


化合物的不饱和度为 6，A、B 分子中都可能含有一个苯环，IR 谱表明分子中都含有羰基。因此，A 和 B 的基本骨架应为苯环并一个含羰基的脂环。所以，结合¹H NMR 谱推出 A 和 B 的结构。

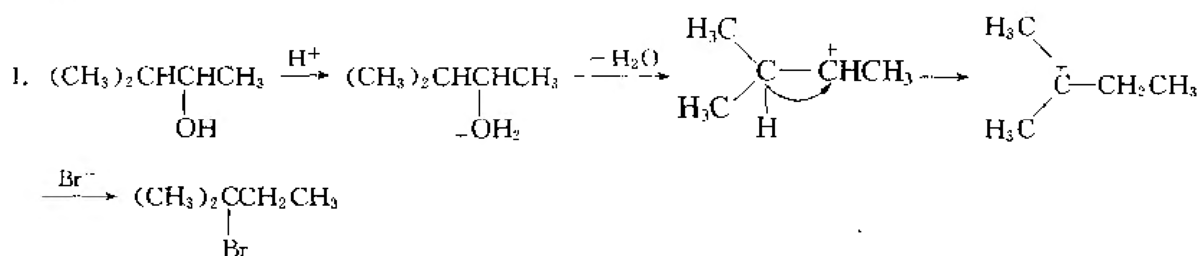
六、

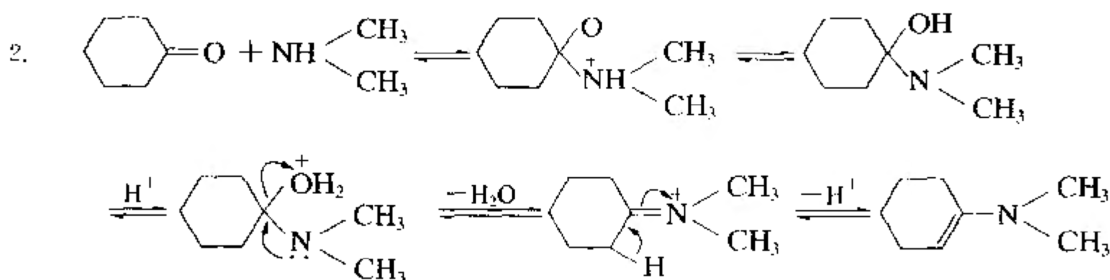
$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[2)\ Br(CH_2)_4Br]{1)\ C_2H_5ONa} CH_3COCHCOOC_2H_5\ (\text{CH 上连 } (CH_2)_4Br)$$





七、





八、实验题(20分)

1. 填空(8分，每空1分)

A. 低沸点物质 B. 蒸馏 C. 有机蒸气 D. 泵油 E. 油泵 F. 气泡 G. 沸腾中心 H. 暴沸

2. (1) 使用过量乙酸，因为乙酸便宜，过量的乙酸容易分离，有利于产品的精制；(2分)
分出产物水，以减少反应体系中的水量，促使平衡向酯化方向进行。(2分)

(2) 采用回流分水反应装置。(2分)

(3) 操作要点：(6分)

a. 在分水器中先加入一些水，水面略低于回流支管下沿；

b. 整个反应阶段保持这个水面，生成的水从活塞放出；

c. 开始时小火加热，待反应进行一段时间后再用大火加热回流；

d. 待分水器中水不再增加时停止加热；

e. 反应液冷却后，连同分水器中的酯水一起，分去水层，依次用 10% $NaCO_3$ 溶液、水洗涤有机层，用无水硫酸镁干燥；

f. 常压蒸馏收集 141～143℃的馏分(使用空气冷凝管)。

参考文献

1　曾昭琼．有机化学实验．北京：高等教育出版社，2000．
2　杨善忠，柴多里，等．有机化学实验．合肥：合肥工业大学出版社，2002．
3　徐寿昌．有机化学．北京：高等教育出版社，2000．
4　李如松，季立才．有机化学提要与习题．武汉：武汉大学出版社，1984．
5　梁世仪．高等有机化学．北京：高等教育出版社，1993．
6　邢其毅．基础有机化学．北京：高等教育出版社，1993．
7　有机化学课程指导小组编．有机化学解题指导．北京：高等教育出版社，1995．
8　荣国斌．大学有机化学．上海：华东理工大学出版社，2000．
9　苏克曼．波谱解析法．上海：华东理工大学出版社，2003．